

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

João Allyson Ribeiro de Carvalho

**COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE
SEDIMENTAÇÃO ESTUARINA PRÓXIMO DE
EMBOCADURA FLUVIAL: CASO DO RIO
TIMBÓ, ESTADO DE PERNAMBUCO.**

Tese de Doutorado
2014

JOÃO ALLYSON RIBEIRO DE CARVALHO

Licenciado em Geografia, Universidade de Pernambuco, 2001
Especialista em Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, 2003
Mestre em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 2009

**COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE SEDIMENTAÇÃO ESTUARINA PRÓXIMO
DE EMBOCADURA FLUVIAL: CASO DO RIO TIMBÓ, ESTADO DE
PERNAMBUCO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, orientada pelo Prof^o Dr. Eldemar de Albuquerque Menor, como preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Geociências, área de concentração em Geologia Sedimentar e Ambiental.

RECIFE, PE
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

João Allyson Ribeiro de Carvalho

**COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE SEDIMENTAÇÃO ESTUARINA PRÓXIMO
DE EMBOCADURA FLUVIAL: CASO DO RIO TIMBÓ, ESTADO DE
PERNAMBUCO.**

Tese de Doutorado

2014

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

C331m Carvalho, João Allyson Ribeiro de.
Comportamento geoquímico de sedimentação estuarina próximo de embocadura fluvial: caso do Rio Timbó, Estado de Pernambuco. / João Allyson Ribeiro de Carvalho. - Recife: O Autor, 2014.
86 folhas, il.

Orientador: Profº Dr. Eldemar de Albuquerque Menor.
Tese (Doutorado) ó Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-graduação em Geociências, 2015.
Inclui Referências.

1. Geociências. 2. Geoquímica Sedimentar. 3. Sedimentação Estuarina. 4. Marcos Geoquímicos Históricos. 5. Rio Timbó (NE Brasil). I. Menor, Eldemar de Albuquerque (Orientador). II. Título.

551 CDD (22. ed.) UFPE/BCTG/2015-284

**COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE SEDIMENTAÇÃO ESTUARINA PRÓXIMO
DE EMBOCADURA FLUVIAL: CASO DO RIO TIMBÓ, ESTADO DE
PERNAMBUCO.**

JOÃO ALLYSON RIBEIRO DE CARVALHO

APROVADO

Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor
20 de maio de 2014

Prof. Dr. Valdir do Amaral Vaz Manso
20 de maio de 2014

Prof. Dr. José de Araújo Nogueira Neto
20 de maio de 2014

Prof. Dr. George Satander Sá Freire
20 de maio de 2014

Prof. Dr. Enjolras de Albuquerque Medeiros Lima
20 de maio de 2014

*A Ciência nos convida a acolher os fatos,
mesmo quando eles não se ajustam
às nossas concepções.*
Carl Sagan

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, é importante estender os sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente para a confecção deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior . CAPES, pelo auxílio indispensável de parte das análises realizadas.

À Pós-Graduação em Geociências (PPGEOC) da Universidade Federal de Pernambuco, através dos subsídios técnicos e acadêmicos disponibilizados durante o período do curso de doutoramento.

Ao amigo e Professor Eldemar de Albuquerque Menor pelos incentivos e imprescindíveis aulas e conversas informais acerca da Geoquímica Ambiental aplicada, além de uma disponibilidade que ultrapassava os dias úteis.

A todos os professores do Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Geociências com os quais tive oportunidade de aprender, efetivando dos créditos e conhecendo disciplinas.

Ao Professor Valdir Vaz Manso pelas sugestões e disponibilização do Laboratório de Geologia e Geofísica Física Marinha . LGGM para os procedimentos de preparação das amostras a serem enviadas para análises laboratoriais. Além dos Professores Enjolas Lima, José Madruga Filho, Virgínio Neuman e Fernando Mota Filho pelos valiosos conselhos na qualificação do doutoramento.

Aos amigos companheiros de jornada: Niédja, Maria José Melo, Edlene, Gevson, Ana Regina, Kalina, Alberon, Daniele, Rosa, Lúcia de Fátima, Iranilda, Bruno, Cecília, Sharliane, dentre outros, pelo apoio incondicional, dentro e fora da Universidade. A todos os citados e os não citados o meu muito obrigado.

Ao secretário da Pós-Graduação em Geociências Igor Bandin, que sempre demonstrou extremo profissionalismo e disposição incessante em ajudar.

Ao secretário de Pós-Graduação Moisés Marcelino (*in memoriam*), pela presteza e disponibilidade desde o primeiro momento no Departamento com a inscrição de matrícula para o ingresso na pós graduação *Stricto Sensu*.

A minha família pelo incentivo direto e indireto demonstrado nas diversas etapas de construção acadêmica. Enfim, a todos que numa esfera acadêmica, técnica e pessoal, contribuíram concretamente para a finalização do presente trabalho.

RESUMO

A evolução geoquímica de sedimentos estuarinos próximos à embocadura do rio Timbó é abordada em perfil de sedimentos de fundo, atingindo o início do século XIX. Com base em datações ^{210}Pb a transição séculos XIX/XX é atingida no intervalo 51-54cm. Os sedimentos, pelíticos, mostram dominância de fração carbonática bioclástica (~ 50% do sedimento total), sobretudo planctônica, diminuindo gradualmente no sentido do topo. A taxa de sedimentação linear média é de 3,9 mm/ano no século XX, de 6,7 mm/ano na transição entre os séculos XIX/XX, e de 3,6 mm/ano no século XIX. A evolução industrial, o desenvolvimento de novas tecnologias, e o forte crescimento populacional (segunda metade do século XX) são as principais forçantes antrópicas que modificaram as características hidrodinâmicas e geoquímicas da bacia hidrográfica nos últimos 210 anos. Apesar da reduzida capacidade de complexação iônica destes sedimentos, foi possível evidenciar, da base para o topo, marcos geoquímicos históricos: a) Evento Krakatoa . 1883; b) Fase regional de devastação da mata atlântica . transição séculos XIX/XX, com duração de pelo menos 15 anos; c) Advento de motores movidos a combustíveis, com adição de Pb-tetraetila - transição décadas 20/30; d) Generalização de práticas agrícolas regionais com fertilizantes industriais fosfáticos . transição décadas 50/60; e) Aumento generalizado e progressivo em teores de MP até os dias atuais . transição décadas de 60/70. O *status* ambiental revela-se contaminado em As (desde o século XIX), em Cr (desde os anos 90 do século XX), e deverá estar comprometido em Hg, nos próximos 25 anos.

Palavras-chave: Geoquímica sedimentar, Sedimentação estuarina, Marcos geoquímicos históricos, Rio Timbó (NE Brasil).

ABSTRACT

The geochemical evolution of estuarine sediments near the mouth of the river Timbó is investigated from bottom sediments profile, reaching the early nineteenth century. Based on ^{210}Pb dating the transition XIX / XX is reached at the level 51-54cm. The sediments are pelites that show dominance of bioclastic carbonate fraction (~ 50% of total sediment), particularly planktonic, who decreases gradually towards the top. The linear sedimentation rate shows an average of 3.9 mm/year along the 20th century, 6.7 mm/year in the transition between the 19th/20th centuries, and 3.6 mm/year in the 19th century. The industrial revolution, the development of new technologies, and the strong population growth (second half of 20th century) are the main anthropic forcing that changed the hydrodynamic and geochemical behavior of the basin in the last 210 years. Despite the low possibility of ionic complexation of these estuarine sediments the following historic geochemical markers were featured, from bottom to top: a) Krakatoa event - 1883; b) stage of devastation of the tropical rainforest - transition XIX/XX centuries , remaining at least along 15 years; c) advent of fuel-powered engines with addition of tetraethyl-Pb - transition decades 20/30; d) generalization of regional agricultural practices using industrial phosphatic fertilizer - transition decades 50/60; e) general and progressive increase in levels of MP to the present day - transition decades 60/70. The environmental status is indicated as As-contaminated (since the 19th century), Cr-contaminated (since the 90s of 20th century), and should be identical for Hg in the next 25 years.

Keywords: Sedimentary Geochemistry, Estuarine Sedimentation, Historic geochemical markers, River Timbó (Northeastern Brazil).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS	14
CAPÍTULO 01 . INTRODUÇÃO	16
1.1 . OBJETIVOS	19
CAPÍTULO 02 . CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	21
2.1 . LOCALIZAÇÃO	21
2.2 . ASPECTOS FISIAGRÁFICOS	25
2.3 . ASPECTOS GEOLÓGICOS REGIONAIS	27
2.4 . EVOLUÇÃO DEMOGRÁFICA	32
CAPÍTULO 03 . AMOSTRAGEM E MÉTODOS	36
CAPÍTULO 04 . RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 . COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA SEDIMENTOS TOTAIS	42
4.2 . ANÁLISE ESTATÍSTICA	47
4.3 . METAIS PESADOS E METALÓIDES	51
4.4 . AVALIAÇÃO DO <i>STATUS</i> TRÓFICO	64
4.5 . MARCADORES GEOQUÍMICOS E FRONTEIRAS AMBIENTAIS	69
CAPÍTULO 05 . CONCLUSÕES	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXOS	84
ANEXO 01 - Resultados dos cálculos estequiométricos para composição mineral de sedimentos do perfil RT a partir de análises laboratoriais realizadas no Actlab (Ontário . Canadá)	85
ANEXO 02 . Resumo dos resultados da composição mineral de sedimentos do perfil RT analisados no Actlab (Ontário . Canadá)	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 01:	Mapa da área de pesquisa mostrando a estação de amostragem.	21
Figura 02:	Margem estuarina do rio Timbó, com típica vegetação de mangue.....	22
Figura 03:	Chaminés da indústria de cimentos Portland Poty (segundo plano), vistas desde a área estuarina do rio Timbó, emoldurada pela vegetação de mangue.....	22
Figura 04 [a] e [b]:	Evolução da ocupação urbana desde 1970: imagem Google Earth tratada segundo dados contidos em cartas SUDENE [a] e imagem Google Earth 2009 [b], na área estuarina do rio Timbó.....	23
Figura 05:	Cordão litorâneo e coqueiros e construções modernas (plano de fundo), observados desde a área estuarina do rio Timbó, próximo à sua foz.....	24
Figura 06:	Vista parcial do complexo hoteleiro Amoaras, com instalações de sua marina, na margem direita do estuário do rio Timbó.....	24
Figura 07:	Domínio da Formação Barreiras no estuário do rio Timbó. Notar a desestabilização do talude com deslizamentos.....	26
Figura 08:	Coluna estratigráfica da Bacia Sedimentar Pernambuco-Paraíba. Fonte: Mabesoone & Alheiros, (1988).....	28
Figura 09:	Mapa Geológico Regional e indicação da área estudada com localização de perfil de amostragem . RT.....	29
Figura 10:	Localização da Bacia Paraíba.....	31
Figura 11:	Taxas de crescimento populacional do Município de Paulista (1950 a 2007).....	34
Figura 12:	Perfil de fundo (RT) do assoalho estuarino do rio Timbó.....	36
Figura 13:	Descrição macroscópica dos sedimentos do perfil de fundo RT, rio Timbó-PE.....	37
Figura 14:	Difratograma ST, horizonte RT-06, parte superior do perfil de fundo.....	42
Figura 15:	Log das frações mineralógicas principais ST do perfil RT, estuário do rio Timbó.....	44
Figura 16:	Matriz de correlação (análises químicas dos sedimentos de fundo do perfil do rio Timbó).....	48
Figura 17:	Representação esquemática de correlações interdependentes em relação às frações quartzo e argilominerais (caulinita) dos ST, em oposição estatística entre si.....	49
Figura 18:	Variações das concentrações absolutas de Hg (ppb) e argilominerais desde o século XIX ao início do século XXI, e da equalização de Hg com seus principais complexantes.....	53
Figura 19:	Variações de As (ppm) em relação à % de argilominerais (Perfil RT, estuário do rio Timbó, Pernambuco).....	56
Figura 20:	Variações nos teores de As (ppm) e fração argilomineral (% em ST) ao longo do perfil de fundo RT (estuário do rio Timbó, PE).....	57
Figura 21:	Variações nos teores de Pb (ppm) e fração argilomineral (% em ST) e valores de equalização dos teores de Pb em relação ao seu complexante argilomineral, ao longo do perfil de fundo RT (estuário do rio Timbó, PE).....	59

Figura 22:	Diagrama da correlação linear % argilominerais <i>versus</i> Pb (ppm) ao longo do perfil de fundo RT (estuário do rio Timbó, PE).....	60
Figura 23:	Variações nos teores de Cr (ppm) e fração argilomineral (% em ST) e valores de equalização dos teores de Cr em relação ao seu complexante argilomineral, ao longo do perfil de fundo RT. Estuário do rio Timbó, PE.....	61
Figura 24:	Variações de Cr (ppm) em relação às da fração argilomineral (%) em ST. Perfil de fundo RT, domínio do baixo estuário do rio Timbó-PE.....	62
Figura 25:	Gráficos comparativos entre as variações dos teores em Ni (ppm) ST, fração argilomineral (% em ST), e equalização dos teores de Ni <i>versus</i> % argilominerais ST. Perfil de fundo RT, área do baixo estuário do rio Timbó, PE.....	63
Figura 26:	Varição Histórica de P ₂ O ₅ em sedimentos do perfil RT.....	68
Figura 27:	Variações históricas dos teores em Pb-As-Cr (ppm) e Hg (ppb) em sedimentos do perfil RT.....	69
Figura 28:	Mapa de ocupação humana.....	72
Figura 29:	Varição histórica dos teores de Hg (ppb) nos sedimentos do perfil RT.....	73
Figura 30:	Varição histórica dos teores de Cromo nos sedimentos do perfil RT.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 01:	Dados da população absoluta do Município de Paulista-PE.....	34
Tabela 02:	Tabela 02: Composição ST de amostras do perfil RT, estuário do rio Timbó.....	43
Tabela 03:	Tabela 03: Fatores de correlação (R) entre frações minerais / elementos químicos em relação ao Hg.....	50
Tabela 04:	Concentrações de espécies metálicas nos ST do perfil RT, no baixo estuário do rio Timbó - PE.....	51
Tabela 05:	Protocolo de Thomas (1987): parâmetros de grau de poluição dos sedimentos conforme concentração de MP (ppm). Comparação com os sedimentos do compartimento estuarino proximal (3 km) da embocadura do rio Timbó-PE.....	64
Tabela 06:	Concentrações (ppm) de algumas MP em sedimentos de diferentes regiões estuarinas/lacustres do Brasil.....	65
Tabela 07:	Valores comparativos de concentrações médias em MP, As e P ₂ O ₅ nos sedimentos do perfil de fundo RT, comparados com dados ERL da USEPA.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS

AF	.	Advento de Fertilizantes
AG	.	Advento da Gasolina.
Bind/Bpop	.	<i>Boom</i> Industrial e <i>Boom</i> Populacional
CCS	.	Crosta Continental Superior
DQF	.	Departamento de Química Fundamental
DRX	.	Difratometria de Raios X
ERL	.	<i>Effects Range-Low</i> (Intervalo de Efeito . Baixo)
ERM	.	<i>Effects Range-Median</i> (Intervalo de Efeito . Médio)
IBAMA	.	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis
IPEN	.	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
K	.	Evento Krakatoa
LOI	.	<i>Loss on ignition</i> (perda ao fogo)
MO	.	Matéria Orgânica
MP	.	Metal Pesado
NMM	.	Nível Médio dos Mares
OD	.	Oxigênio Dissolvido
pH	.	Potencial Hidrogeniônico
Ppb	.	Partes por bilhão
Ppm	.	Partes por milhão
PQ	.	Período de Queimadas
RSU	.	Resíduos Sólidos Urbanos
RT	.	Rio Timbó

ST	.	Sedimento Total
UFPE	.	Universidade Federal de Pernambuco
USEPA	.	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USP	.	Universidade de São Paulo

CAPÍTULO 01 É INTRODUÇÃO

A orla costeira é uma estreita faixa de contato entre o continente e o mar, na qual a ação dos processos costeiros em geral se faz sentir de forma mais acentuada e potencialmente mais crítica, à medida que efeitos erosivos ou deposicionais podem alterar sensivelmente a configuração da linha de costa (MUEHE, 2001). Essas zonas costeiras, em geral, caracterizam-se por apresentar grande importância de ordem econômica, ecológica e sociocultural. Grosso modo, estes ambientes estão interligados e justificam, em grande parte, a atenção que os estudos científicos dedicam às suas interações. Por estarem localizadas entre dois grandes sistemas (o continental e o marinho), tais zonas sofrem diretamente as repercussões provenientes de ambas as unidades. Somam-se a esse contexto, as pressões urbanas exercidas pela ação antrópica, inclusive em estuários.

Estuários são ambientes costeiros semi-fechados com livre conexão ao oceano, nos quais a água do mar se dilui com águas oriundas da drenagem continental (CAMERON & PRITCHARD, 1963). Estes ambientes são particularmente concentradores de nutrientes lixiviados a partir da bacia de drenagem dos sistemas fluviais e, em função de sua complexa trama trófica, formam ecossistemas com uma diversidade de ambientes potencialmente favoráveis para colonização, refúgio e criadouro de espécies economicamente importantes para o Homem. Por essa razão, são considerados verdadeiros %berçários+ e ambientes de notável concentração de proteínas comestíveis para os seres humanos (CARVALHO, 2009).

Partindo-se do pressuposto de que em todo o planeta, as zonas costeiras apresentam os maiores índices de concentração humana, pode-se vislumbrar que as intervenções de natureza antrópica aí exercem significativa interferência. Este fato culmina no progressivo aumento da magnitude e natureza dos aportes fluviais de bacias hidrográficas, assim como dos materiais em suspensão neles transportados, afetando a qualidade dos ambientes estuarinos (HOPKINSON & VALLINO, 1995). Desta forma, a notória importância ecológica e econômica das áreas estuarinas tem sido progressivamente afetada, nas últimas décadas, por atividades impactantes antropogênicas (HU *et al.*, 2006) através do urbanismo,

turismo, descarte de efluentes e alteração de perfis costeiros. Nesse mesmo contexto se incluem o desmatamento e a agropecuária, que vêm aumentando as taxas naturais de assoreamento e de nutrientes o que, lentamente, vem provocando a eutrofização ambiental e a perda da capacidade geradora de proteínas comestíveis dos estuários em todos os continentes do planeta.

Efetivamente, a eutrofização de águas costeiras e de mares confinados é fato reconhecido em grande parte do mundo (SOUZA *et al.*, 2003). Uma evidência do avanço deste processo em bacias hidrográficas brasileiras é exemplificado por Figueiredo *et al.* (2007) no caso do rio Timbó, com evidências relacionadas à físico-química de suas águas estuarinas, através de monitoramentos espaçados em um intervalo de tempo de 18 anos.

A evolução da Humanidade, se por um lado imprime sérios comprometimentos ambientais com vários exemplos de degradação ambiental, vem permitindo também criar novos paradigmas de gerenciamento e reversão de atividades de natureza degradante. Como exemplo, pode-se considerar que intensos padrões de comprometimento dos recursos hídricos acompanham proporcionalmente o aumento do urbanismo, ou o fato de insuficiência de unidades para tratamento de efluentes domésticos, no âmbito das cidades brasileiras. Estes fatos acarretam, sobretudo, o aporte de níveis elevados de nitrogênio e fósforo para os sistemas hídricos. Estas espécies químicas, particularmente, são fortes agentes de eutrofização dos ambientes aquáticos.

A queima de combustíveis fósseis também exerce sua contribuição, pois provoca a emissão de gases poluentes na atmosfera que, por sua vez, se agregam aos processos de precipitação pluviométrica. Esses gases formam soluções ácidas que acabam inserindo-se nos ecossistemas, repercutindo na biota, solos e, conseqüentemente, nos cursos hídricos de forma geral. Somam-se a esse processo, os agentes de poluição difusa (muitas vezes incomensuráveis), pertencentes ao geossistema, nos diferentes padrões de distribuição de energia e matéria da Terra.

No tocante ao setor Norte do Estado de Pernambuco, seus sistemas estuarinos representam um complexo de recursos ainda em significativos estágios de conservação. Em contraposição, tais sistemas vêm sendo ameaçados face à

especulação imobiliária típica das áreas litorâneas do país, em função de suas potencialidades balneárias, em consórcio com atividades turísticas. O fato explica o alto índice de densidade demográfica de regiões costeiras em geral.

No estuário do rio Timbó . - área objeto deste estudo -- o atual processo de degradação ambiental compromete seriamente tais ecossistemas, por receber efluentes domésticos em escalas crescentes, consorciados a efluentes industriais. A bacia do Rio Timbó abrange uma área 9.296,4 ha incluindo partes dos municípios de Abreu e Lima, Paulista e Igarassu. Seu estuário ocupa uma área 1.397 ha até alcançar sua foz na praia de Marinha Farinha, atravessando vários domínios municipais. Por isto mesmo, em caráter cumulativo, depreende-se que sua área estuarina já sugeriria a possibilidade de sérios níveis de comprometimento ambiental. Com o passar das décadas e com o adensamento populacional ao longo do curso fluvial, seria previsível que uma degradação ambiental na área estuarina pudesse ocorrer, apesar da diuturna influência regeneradora das águas marinhas, durante as marés altas.

A inferência acima proposta foi confirmada com bases em estudos de Carvalho (2009), que, no intuito de quantificar o comportamento geoquímico contemporâneo (últimas décadas do século XX) do estuário do rio Timbó, em perfil de fundo, mensurou níveis de contaminação consideráveis, exemplificados por algumas espécies metálicas. Tais evidências ratificaram o estudo hidrogeoquímico anteriormente realizado por Figueiredo *et al* (2007) no referido estuário. No entanto, tal comportamento geoquímico suscitou a necessidade de aprofundar as investigações no sentido de compreender os processos de deposição ao longo de, pelo menos, os últimos dois séculos. Estes novos dados permitem, assim, a interpretação da geoquímica histórica do baixo estuário do rio Timbó, destacando-se, inclusive, níveis quimioestratigráficos regionais.

1.1 . OBJETIVOS

O presente trabalho norteia-se com o objetivo geral analisar e avaliar a evolução das propriedades geoquímicas dos sedimentos de fundo do baixo estuário do rio Timbó, estabelecendo os níveis de variação com base na sucessão dos horizontes de sedimentação. Neste sentido, investiga-se a geoquímica histórica, em sua visão temporal de comportamento, na busca de se colocar em evidência as mudanças ambientais ao longo de décadas do processo sedimentar, alcançando-se pelo menos os últimos 150 anos desta evolução. Mais especificamente objetivou-se:

- Reconstituir a evolução histórica dos últimos 150 anos do *status* geoquímico do sistema estuarino do Timbó, inclusive com destaque para marcadores quimioestratigráficos.
- Verificar as concentrações de espécies químicas metálicas em sedimentos estuarinos da bacia hidrográfica do Timbó, de forma a indicar influxos de contaminação antrópica, assim como apontar o nível de comprometimento ambiental, conforme padrões de controle praticados pela USEPA ou IBAMA, ou por outros organismos congêneres.
- Estimar a taxa de sedimentação no estuário, tanto em tempos passados, como em tempos mais contemporâneos.

Com base no exposto, os objetivos específicos acima descritos permitirão melhor esclarecer a dinâmica e comportamento geoquímico deste ambiente sedimentar específico, fornecendo subsídios necessários para seu gerenciamento ambiental, em equilíbrio com o desenvolvimento contemporâneo da ocupação territorial humana. Assim sendo, o presente estudo destaca o potencial de interpretação subsidiado pela geoquímica histórica enquanto eficaz ferramenta para diagnosticar ambientalmente os níveis de tolerância dos recursos naturais e seu comprometimento em diferentes magnitudes, no sentido de fomentar propostas de conservação ou mesmo preservação de domínios com complexa dinâmica, como é o caso dos ambientes estuarinos.

O rio Timbó não possui nenhum estudo de reconstrução geoquímica histórica: fato que evidencia a relevância da presente pesquisa e contribui

decisivamente para procedimentos de avaliação ambiental dentro de um padrão irrestrito de fidedignidade para a referida área, considerando-se os parâmetros analisados e seus distintos padrões de correlação.

CAPÍTULO 02 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1 - LOCALIZAÇÃO

A área em estudo localiza-se no setor norte do Estado de Pernambuco, no trecho que compreende o baixo curso do rio Timbó, mais especificamente no domínio estuarino do município de Paulista (Figura 01). A calha fluvial principal se estende por 15 Km, com desembocadura no Pontal de Maria Farinha.

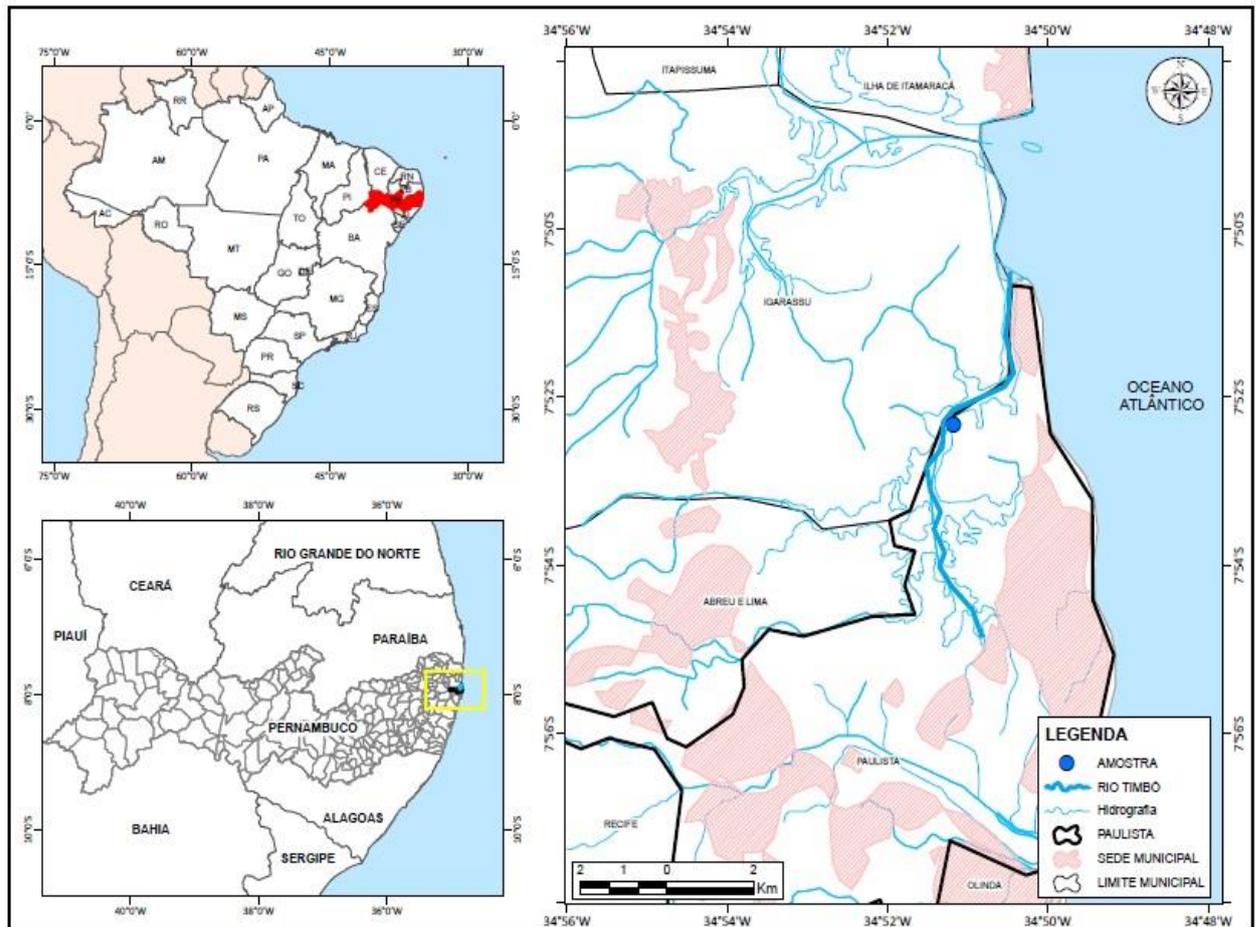


Figura 01: Mapa da área de pesquisa mostrando a estação de amostragem.

Dados da CPRH (2003) indicaram que o estuário do rio Timbó exibia altos índices de produtividade primária ao início do século em curso, abrigando expressiva vegetação de mangue (Figura 02). Com base em investigações conduzidas durante o período 1984-1985, Costa & Macedo (1989) consideraram este sistema fluvial como um dos mais férteis da região, e o respectivo estuário como não poluído.



Figura 02: Margem estuarina do rio Timbó, com típica vegetação de mangue.

Todavia, na área estuarina podem ser observados o intensivo avanço da ocupação industrial (Figura 03) nestas últimas décadas e, sobretudo, uma vasta expansão urbana apoiada por notório boom imobiliário a partir dos anos 70 do século XX. Com efeito, esta área litorânea norte do Estado de Pernambuco, tem sido foco de intensas atividades antrópicas ao longo das últimas décadas (Figuras 04a, b).



Figura 03: Chaminés da Indústria de Cimentos Portland Poty (segundo plano), vistas desde a área estuarina do rio Timbó, emoldurada pela vegetação de mangue.



Figuras 04 a, b: Evolução da ocupação urbana desde 1970: imagem Google Earth tratada segundo dados contidos em cartas SUDENE [a]) e imagem Google Earth 2009 [b]), na área estuarina do rio Timbó.

Inicialmente, esta região era ocupada por coqueirais e casarios de veraneio, passando ao domínio da monocultura de cana-de-açúcar no sentido do interior do continente. Esta monocultura, bem mais antiga, compreende um processo de ocupação territorial que se desenvolveu desde os tempos de Brasil colônia. Em poucas décadas, a faixa litorânea sofreu uma completa reconfiguração, hoje caracterizada por extensas áreas completamente urbanizadas e inclusive com a construção de edifícios (Figura 05). No rastro deste processo, vieram os complexos hoteleiros e marinas (Figura 06).



Figura 05: Cordão litorâneo de coqueiros e construções modernas (plano de fundo), observados desde a área estuarina do rio Timbó, próximo à sua foz.



Figura 06: Vista parcial do complexo hoteleiro Amoaras, com instalações de sua marina, na margem direita do estuário do rio Timbó.

Este modelo de ocupação territorial não é exclusivo da região em estudo, mas de grande parte da extensa faixa litorânea brasileira, notadamente nas proximidades de grandes centros urbanos. Trata-se de um modelo que vem evoluindo desde a

segunda metade do século XX, associado ao empreendedorismo do turismo e a atração do cidadão por áreas litorâneas, suas paisagens, e seus potenciais de lazer.

2.2 . ASPECTOS FISIAGRÁFICOS

Conforme classificação dos domínios morfoclimáticos brasileiros (ABREU, 1970), a geomorfologia das faixas costeiras do Nordeste do Brasil configura um domínio de mares de morros, caracterizado por relevos mamelonares, curtos em sua convexidade. Estas morfologias são referidas como superfície das chãs, quando esculpidas no embasamento cristalino, e como planícies e tabuleiros litorâneos, quando definidas em depósitos sedimentares (MABESONE & CASTRO, 1975). Alternativamente, o relevo regional pode ser classificado como de planícies e tabuleiros litorâneos, conforme classificação, proposta por Ross (2009).

Geomorfologicamente, o estuário do rio Timbó se enquadra na condição dos ambientes costeiros definidos por Ross (2009), caracterizados, sobretudo, pela interação de influências marinhas e continentais. Neste domínio de interface ambiental, o comportamento sedimentar depende diretamente do balanço da interação daquelas influências. No caso estudado, a interferência antrópica constitui mais um vetor que interfere de forma conspícua nos processos naturais.

Ao longo do domínio estuarino, o relevo dominante é o de planície costeira rasa holocênica, com níveis próximos ao Nível Médio dos Mares (NMM). Manso *et al.* (1992) destacaram que nesta unidade podem ser distintos vários sub-compartimentos geomorfológicos, representados por diferentes níveis de terraços marinhos pleistocênicos e holocênicos. Os terraços marinhos pleistocênicos formam domínios com altitudes até 4m acima da preamar atual, ocupados por cobertura de típica Floresta Tropical Atlântica ou de mata de restinga. Geralmente, apresentam topografia plana, distribuição areal descontínua e grosso modo paralela à costa, e disposição geográfica mais interna na planície estuarina.

Os terraços marinhos holocênicos apresentam altitudes entre 1 a 3m, são vicinais à orla marítima e passíveis a serem afetados pela ação erosiva costeira.

Tais terraços representam provavelmente antigas planícies de cordões litorâneos, formados a partir da variação do NMM durante o Quaternário (DOMINGUES *et al.*, 1983).

No interior da planície quaternária ocorrem resíduos erosivos da antiga cobertura de sedimentos continentais plio-pleistocênicos da Formação Barreiras. Estes registros se expressam sob a forma de colinas onduladas ou aplainadas, atingindo altitudes de algumas dezenas de metros acima do NMM. Nos trechos em que o curso fluvial sulca tais domínios existem evidências de desestabilização de taludes, formação de voçorocas e de coluviões próximas às margens, ocorrência de *landslides*, e evidências de processos ativos de erosão laminar destes coluviões (Figura 07).

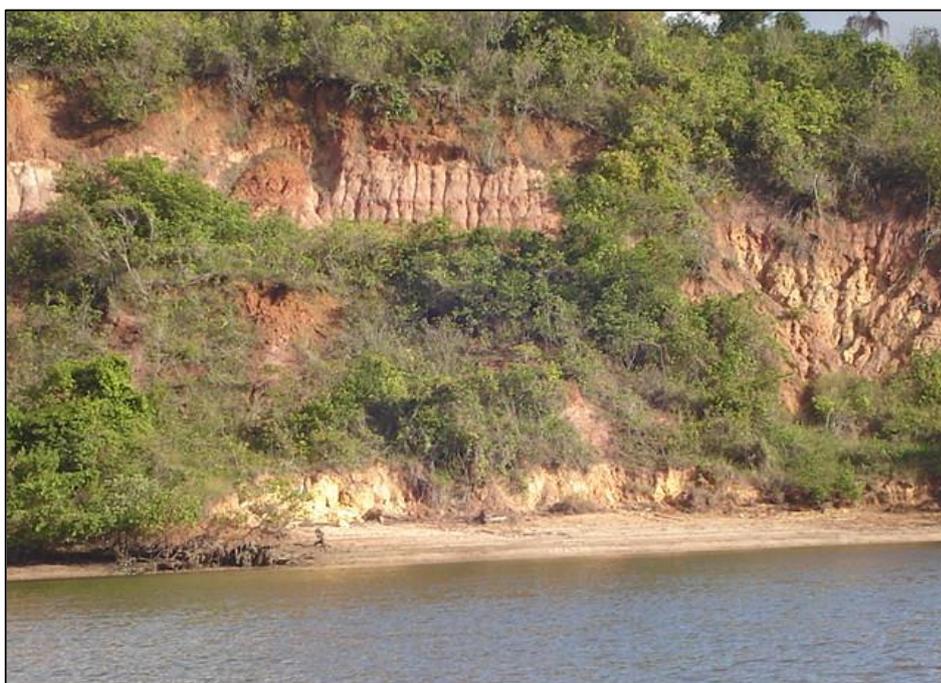


Figura 07: Domínio da Formação Barreiras no estuário do rio Timbó. Notar a desestabilização do talude com deslizamentos.

Em áreas específicas, no interior do complexo estuarino, podem ser identificados depósitos flúvio-lagunares. Estes domínios, que ocupam cotas próximas ao NMM, são considerados registros sedimentares residuais do afogamento da região no decorrer da última transgressão, em curso (BITTENCOURT *et al.*, 1979).

O clima regional é do tipo Asq conforme classificação de Köppen, caracterizado por condições tropicais quentes e úmidas, com chuvas de outono-inverno, sobretudo de março a agosto. A temperatura média anual é de 26°C. Devido à relativa proximidade equatorial e da influência marinha a amplitude térmica é baixa, em torno de 3°C. O regime pluviométrico anual é de 1770 mm (ITEP, 2008).

Conforme dados da CPRM (2003), a região costeira ao Norte do Recife inclui diversas categorias de solos, geralmente relacionados com as litologias das formações geológicas dos quais derivam. Assim, os latossolos são, sobretudo, encontrados em domínios da Formação Barreiras. Argissolos, cambissolos e gleissolos háplicos, são encontrados em domínios holocênicos, sobretudo em áreas de mangue. De uma forma geral, devido às condicionantes climáticas, em todas as categorias, os solos são profundos, hidromórficos, e caulínicos.

O clima e os solos contribuem para a fitofisionomia da região ser característica de formações litorâneas derivadas da Mata Atlântica, intermediando-se com vegetação de mangue, representada por espécies de *Conocarpus* (mangue de botão), *Avicennia* (mangue canoé), *Laguncularia* (mangue branco) e, em maior representatividade, a *Rhizophora* (mangue vermelho).

2.3 . ASPECTOS GEOLÓGICOS REGIONAIS.

Do amplo contexto geológico regional será considerada apenas a Estratigrafia que contempla formações aflorantes na área de estudo, ou seja: região estuarina do rio Timbó, considerando-se a classificação estratigráfica de Mabesoone & Alheiros (1988; Figura 08) e o mapa geológico, que contemplam os terraços quaternários da zona costeira do município do Paulista, inclusive na área de estudo (Figura 09).

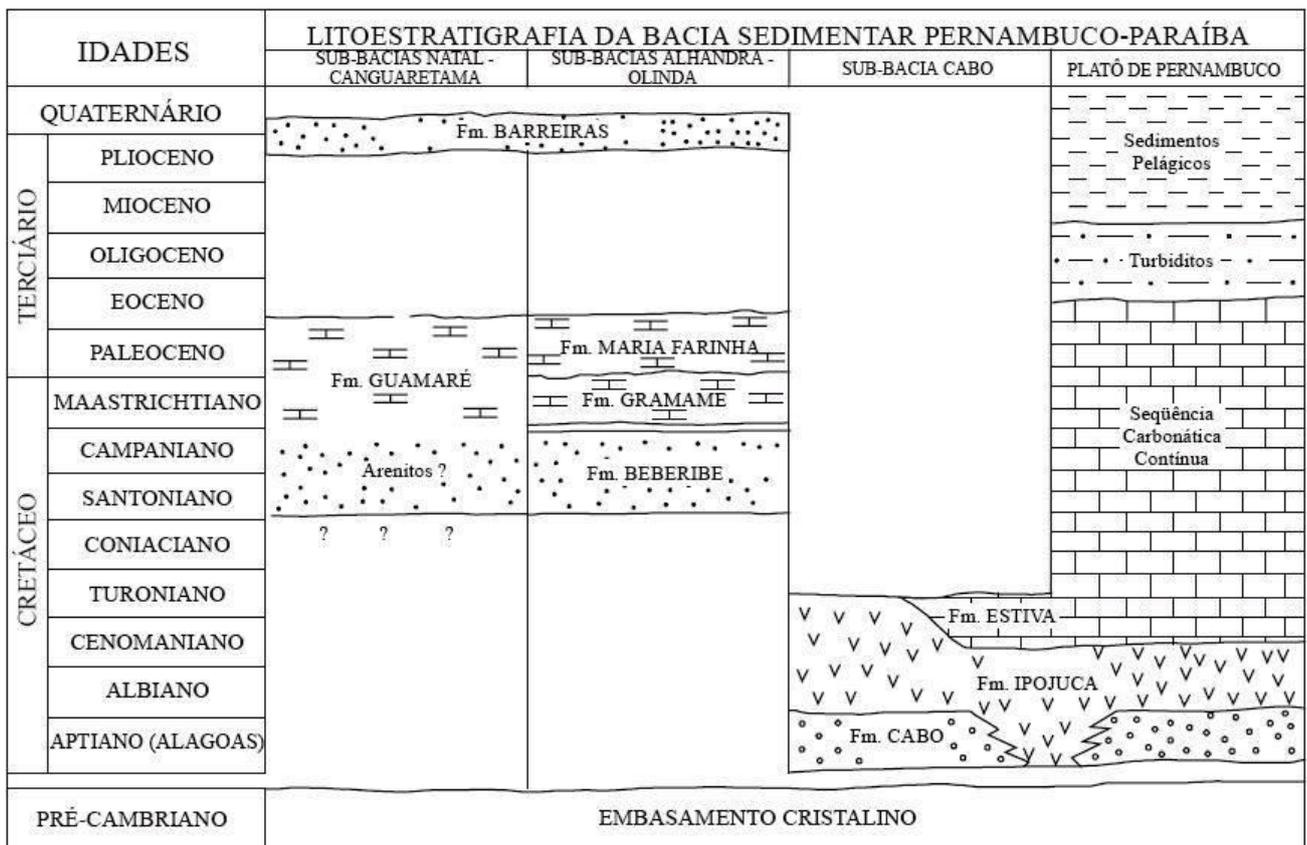


Figura 08: Coluna estratigráfica da Bacia Sedimentar Pernambuco-Paraíba. Fonte: Mabeoone & Alheiros, (1988).

Ao longo da região costeira Norte do Estado de Pernambuco ocorrem rochas cretáceas e paleocênicas que compõem a Bacia Pernambuco-Paraíba. Estas rochas incluem arenitos e outras litologias siliciclásticas da Formação Beberibe, em parte aflorantes na parte distal do estuário do rio Timbó. Calcários e margas são relacionados como litologias dominantes nas Formações Gramame (Maastrichtiano) e Maria Farinha (Paleoceno), porém não afloram na área estuarina deste rio. De uma forma geral, os leitos maastrichtianos e paleocênicos apresentam comportamento homoclinal, mergulhando suavemente em direção ao oceano, sendo entrecortados por falhamentos e estruturas tectônicas de pequeno rejeito (CPRM, 2003). A referida Figura 09 ilustra os conjuntos de unidades geológicas do Cretáceo, Terciário e Quaternário, destacando o curso principal da bacia do Timbó e o perfil de amostragem.

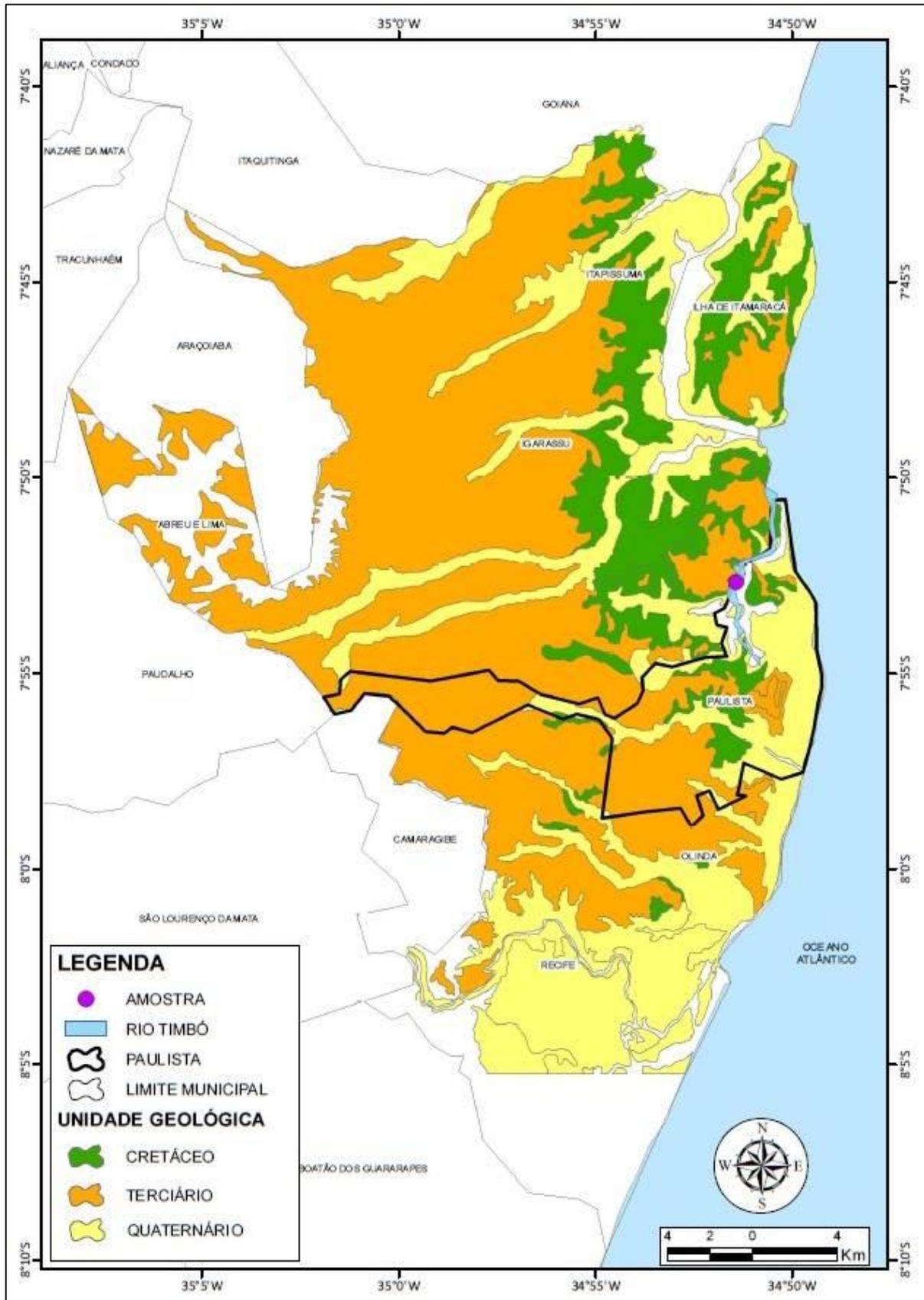


Figura 09: Mapa Geológico Regional e indicação da área estudada com localização de perfil de amostragem . RT.

A bacia Pernambuco-Paraíba, também denominada de Bacia Paraíba (LIMA FILHO *et al.*, 2005), foi subdividida em cinco sub-bacias, de Sul para o Norte: Olinda, Alhandra, Miriri, Canguaretama e Natal (MABESOONE & ALHEIROS, 1988). A área estuarina do rio Timbó está inserida na sub-bacia Olinda. Especificamente, a bacia Paraíba situa-se entre o Lineamento Pernambuco e o Alto de Touros, subdivididas nas referidas sub-bacias.

Considerando a investigação estratigráfica, BARBOSA (2004) delimita a bacia Paraíba entre o Lineamento Pernambuco e o Alto de Mamanguape-PB (Figura 10). Apresentando cerca de 300 metros de espessura na linha de costa, a bacia não possui grabens significativos. Comportamento que possui unicidade com a Bacia de Pernambuco (BARBOSA & LIMA FILHO, 2005).

Considerando a idade da Bacia Paraíba, Barbosa & Lima Filho (2005) registram a constituição sedimentar como de arenitos continentais provavelmente coniaciano-santonianos integrando a formação Beberibe. Logo após seguem arenitos calcíferos e folhelhos transicionais do Campaniano (formação Itamaracá), em seguida ocorre uma plataforma carbonática extensa, de idade Maastrichtiano da e em seguida a formação Gramame, com margas e calcários. Finalmente, se seguem rochas carbonáticas depositadas sob um regime regressivo de idade paleoceno-eocênica (Formação Maria Farinha). Em sua cobertura, a estratigrafia da bacia exhibe depósitos arenosos da formação Barreiras (BARBOSA *et al.*, 2003, BARBOSA & LIMA FILHO, *op. cit.*).

A Formação Beberibe é composta por uma sequência arenosa continental com granulometria predominantemente grosseira, por vezes com aspecto conglomerático, incluindo intercalações subordinadas de siltitos e folhelhos. Na sua seção superior ocorrem arenitos médios a finos, por vezes com cimento dolomítico ou calcítico, geralmente com extensa documentação fóssil (transições para fácies marinhas).

É possível observar na Figura 10 a interface regional entre as bacias de Pernambuco e Paraíba, bem como lineamentos e sub-bacias, conforme Barbosa & Lima Filho (2005).

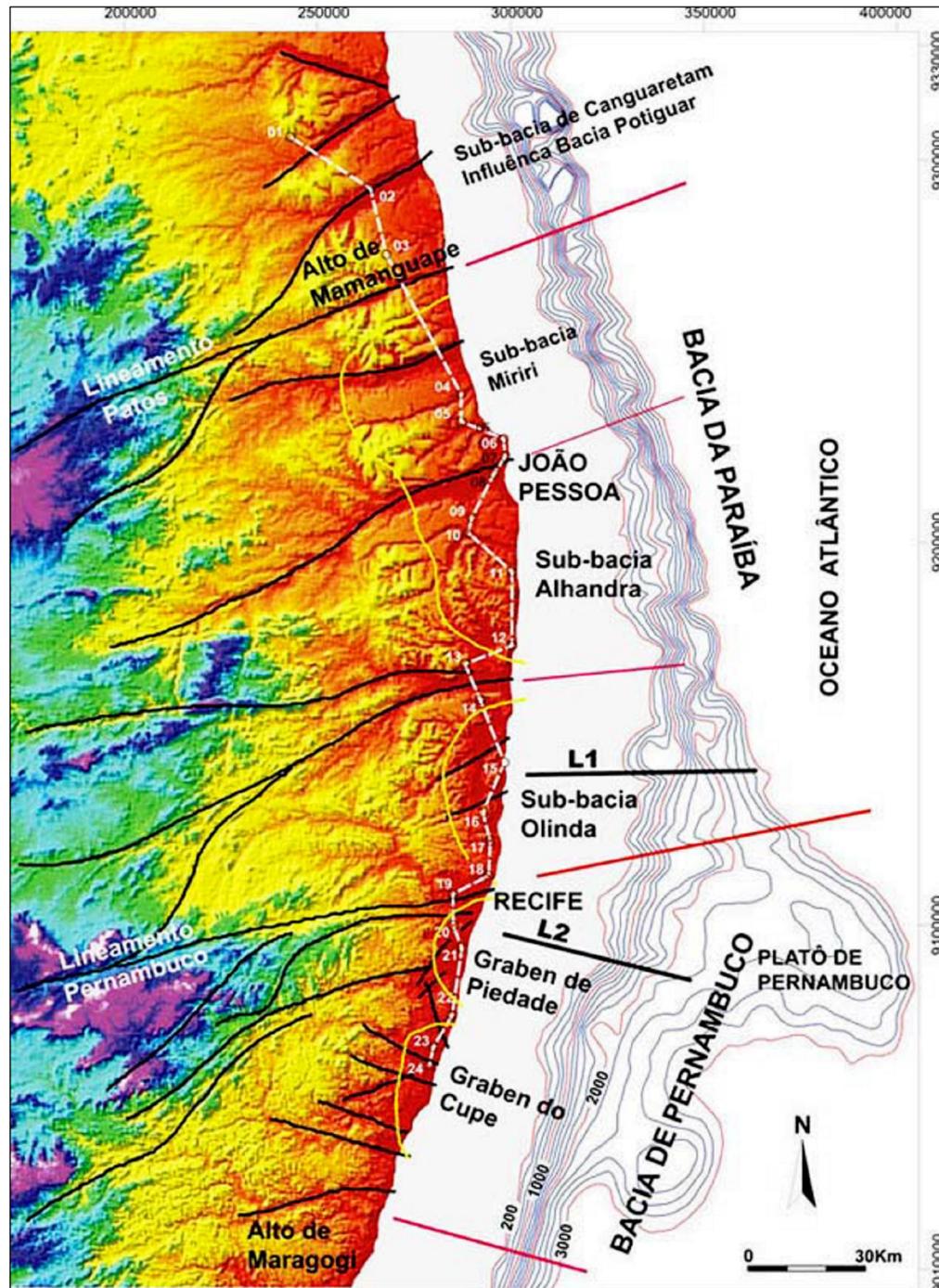


Figura 10: Localização da Bacia Paraíba.
 Fonte: Barbosa & Lima Filho, 2005.

Na área estuarina do rio Timbó, as formações Gramame e Maria Farinha foram amplamente expostas por lavras de calcários para cimento, praticadas desde os anos 40 pelo Grupo Votorantim, e que perdurou intensivamente até a década de

80. A litologia inclui bancos de calcários e margas, dessimétricos a métricos, cinzentos, passando a tons beges na Formação Maria Farinha, que afloram em área vicinal da foz do rio Timbó, em sua margem direita (rever figura 09).

Em discordância erosiva, sobrepõem-se indistintamente às formações cretácico-paleogênicas, os sedimentos terrígenos e incoerentes da Formação Barreiras (plio-pleistocênica). Sua litologia, complexa e movimentada, inclui areias grossas a finas, esbranquiçadas, e depósitos sílticos a argilosos, predominantemente avermelhados. Formam frequentemente estratos descontínuos, dissecados, e, geomorfologicamente, relevos colinosos de topos aplainados, mais isolados no âmbito da área estuarina do rio Timbó.

A presença de pavimentos com seixos de diversos calibres, centimétricos, angulosos a arredondados, além da presença de leitos com estratificações cruzadas de grande porte, suscitaram a interpretação que esta formação continental é constituída de depósitos sedimentares de curta distância de transporte, provavelmente constituindo leques aluviais submetidos a regimes de forte energia.

Os sedimentos holocênicos ocupam, sobretudo, a planície fluvial e a área litorânea, exibindo complexas imbricações entre si. Ao longo do leito fluvial predominam os sedimentos fluviais e flúvio-estuarinos, comportando níveis arenosos, sílticos, argilosos, orgânicos ou não, e inclusive ocasionais turfeiras. Recifes de arenito estendem-se desde o litoral até a plataforma marinha rasa adjacente. Terraços arenosos de origem marinha têm sido classificados na planície costeira, como representantes de oscilações marinhas pretéritas, recentes (holocênicas).

2.4 - EVOLUÇÃO DEMOGRÁFICA

O processo de uso e ocupação dos solos no Brasil sempre seguiu padrões históricos tendo como principal eixo de concentração as zonas costeiras. A este aspecto se adiciona a facilidade de escoamento de recursos naturais, com a exportação de pau-brasil da colônia para a matriz portuguesa e outros países

européus, a partir do século XVI. No entanto, a formação da rede urbana brasileira deve ser entendida como um processo ainda em evolução (ANDRADE, 1987), não sendo, portanto, um fenômeno acabado.

A bacia do Timbó traz consigo, desde sua nascente com o riacho Barro Branco, uma história de uso e ocupação que congrega o desenvolvimento de atividades econômicas. No entanto, as fontes históricas consultadas apontam baixos índices de ocupação humana até o início do século XX. Vieira (2010) destaca a presença de atividades como a agricultura da cana-de-açúcar, como é o caso do engenho Timbó. Posteriormente, em 1887, este engenho transforma-se numa moderna usina sucroalcooleira à época, com equipamentos importados da Inglaterra. Andrade (1989) assinala que em 1906, a propriedade passa a pertencer ao sueco Herman Lundgren, que mais se preocupou em expandir seus domínios territoriais do que propriamente pela produção açucareira. Mesmo assim, registra-se que a produção de cana-de-açúcar era de 40.000t/ano em 1914, escoando através de 30 km de linhas férreas. Estas atividades deixaram, como seria previsível, sua assinatura geoquímica no perfil sedimentar holocênico.

O processo da ocupação regional se deve, sobretudo, ao desenvolvimento das cidades de Olinda e Recife. De acordo com Andrade (1987, p. 259):

o século XX assistiu ao grande crescimento do Recife e sua expansão pelos municípios vizinhos. No terceiro Recenseamento Geral do Brasil de 1900, possuía o Recife cerca de 115 mil habitantes, população que foi duplicada em vinte anos, ultrapassando os 232 mil em 1920, atingindo os 350 mil em 1940, os 535 mil em 1950, para ultrapassar os 700 mil em 1960, chegando a um milhão de habitantes em 1970+ (*ipse litteris*, p. 259).

O contexto aqui abordado assemelha-se no seu geral com aquele de muitas cidades brasileiras, exibindo um vertiginoso crescimento aglomerado populacional, com expansão desordenada e severas conturbações. Estes aspectos potencializaram os problemas já existentes no gerenciamento municipal gerando comprometimentos no abastecimento de água, destruição de solos e vegetação, sem adequado tratamento para os resíduos sólidos e líquidos das áreas ocupadas pelo urbanismo. Disto resultaram fortes degradações ambientais com forçantes diametralmente opostas aos limites de tolerância dos sistemas ambientais em sua totalidade.

O significativo padrão de crescimento demográfico expresso para o município alvo de estudo, está vinculado a um aumento populacional que se propagou nas áreas vizinhas para abrigar um contingente populacional predominantemente de menor poder aquisitivo. Assim, o município de Paulista apresenta um crescimento demográfico similar, porém desencadeado em intervalo de tempo mais tardio, especificamente no final do século XX, no interstício entre as décadas de 70 e 80. Neste período, o índice de crescimento populacional ultrapassou o patamar de 100% (Tabela 01), evidenciada com melhor visualização na Figura 11.

Tabela 01: Dados da população absoluta do Município de Paulista-PE.

Ano	1950	1960	1970	1980	1991	2000	2007
Total	48.103	51.897	70.059	165.743	211.491	262.237	307.284
Taxa de incremento no tempo	-	7,89%	35%	136,58%	7,60%	23,99%	7,18%

Fonte: IBGE, 2009.

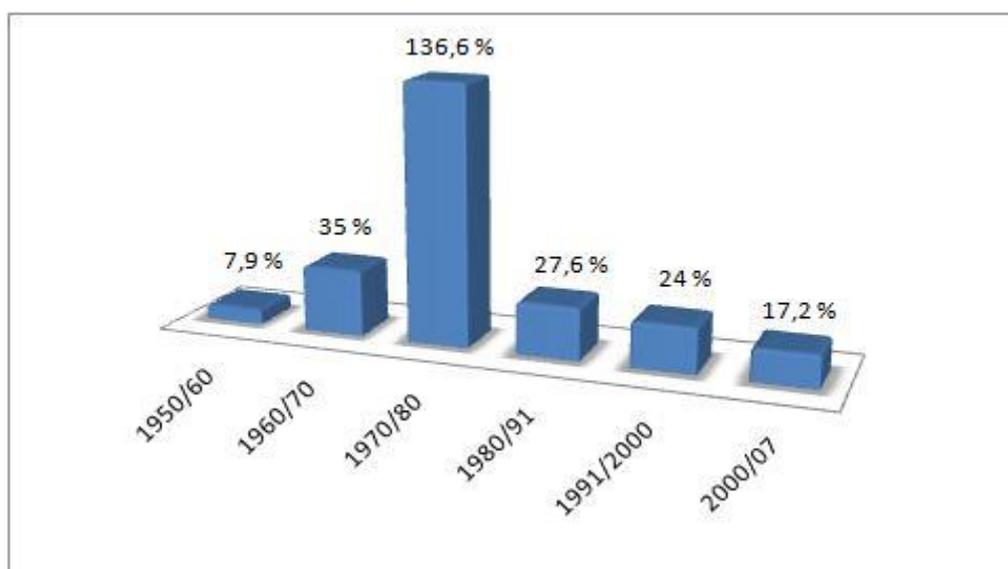


Figura 11: Taxas de crescimento populacional do Município de Paulista (1950 a 2007).
Fonte: IBGE, 2012.

O forte incremento populacional, sobretudo tendo ocupado de forma desordenada a faixa litorânea, aumentou a pressão sobre os recursos naturais costeiros, levando à degradação destes e dos demais ecossistemas litorâneos

interligados (CARVALHO, 2003). Convém destacar que o padrão de crescimento populacional de Paulista apresenta uma peculiaridade: até meados da década de 60, a ascensão demográfica do município nucleava-se em seu centro. Contudo, a partir da década de 70, o processo de uso e ocupação do solo culmina em migração da população no sentido da costa, como ocorreu em outras áreas costeiras, em função de seu potencial de balneabilidade natural.

A presente caracterização que destaca a localização, os aspectos fisiográficos e geológicos regionais, além da evolução demográfica, permite viabilizar uma dimensão mais acurada da área estudada. Sobressai-se, no presente capítulo, a ótica geossistêmica com a concepção de interfaces de natureza distintas atuando na região de estudo, com padrão holístico por excelência. Este padrão parece interligar os efeitos da ação do tempo e clima em consórcio com a vegetação, somando-se aos sistemas geológicos, num intrínseco padrão de inter-relação modulado pela ação antrópica dos últimos séculos.

CAPÍTULO 03 É AMOSTRAGEM E MÉTODOS

A abordagem para o estudo do *status* geoquímico atual e sub-recente do estuário do rio Timbó foi programada através de uma amostragem de perfil de fundo de leito sedimentar, em novembro de 2012, realizada em horário de nível mínimo de maré baixa, estando o assoalho sedimentar em profundidade de 60 cm. Este perfil foi realizado próximo à margem esquerda fluvial (coordenadas: 34° 50'26,9+W e 7° 51'36,1+S). Para este fim, utilizou-se tubo de PVC, pressionado a partir do assoalho sedimentar submerso, perfazendo 0,93 m de perfil. Convencionou-se adotar como nomenclatura para esta amostragem a sigla RT (em alusão ao Rio Timbó). Os testemunhos, cilíndricos, possuem diâmetro de 33 mm e peso médio *in natura* em torno de 120g para cada segmento de 3 cm. O perfil de amostragem RT+ (Figura 12) foi retirado do interior do tubo de PVC, em condições íntegras, ou seja, sem deformações.

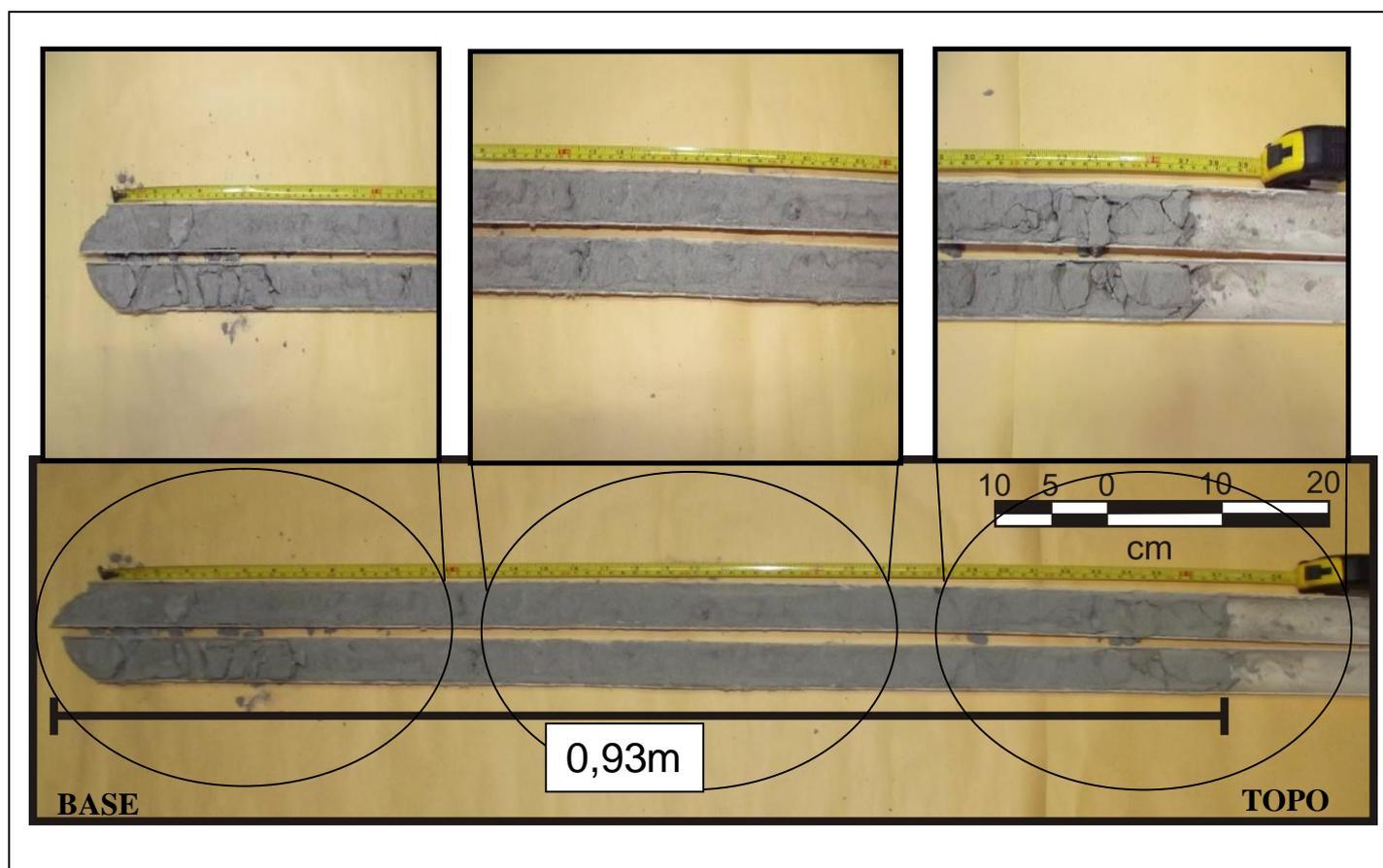


Figura 12: Perfil de fundo (RT) do assoalho estuarino do rio Timbó.

Do ponto de vista litológico, o perfil é relativamente homogêneo desde o topo até quase sua base, sendo formado por pelitos carbonáticos cinzentos, orgânicos (Figura 13), fortemente reativos ao ataque de HCl 10% em toda sua extensão. Do ponto de vista sedimentológico, estes sedimentos são siltico-argilosos, com grãos de quartzo sub-arredondados a sub-angulosos, predominantemente brilhantes e hialinos. Pontuações esbranquiçadas amorfas, com dimensões submilimétricas, fortemente reativas ao ataque ácido, apresentam-se densamente dispersas. Na parte intermediária do perfil (RT-11 a RT-21) observa-se uma passagem silte-fina, constituída de um sedimento um pouco mais quartzoso, com tonalidade cinza mais clara.

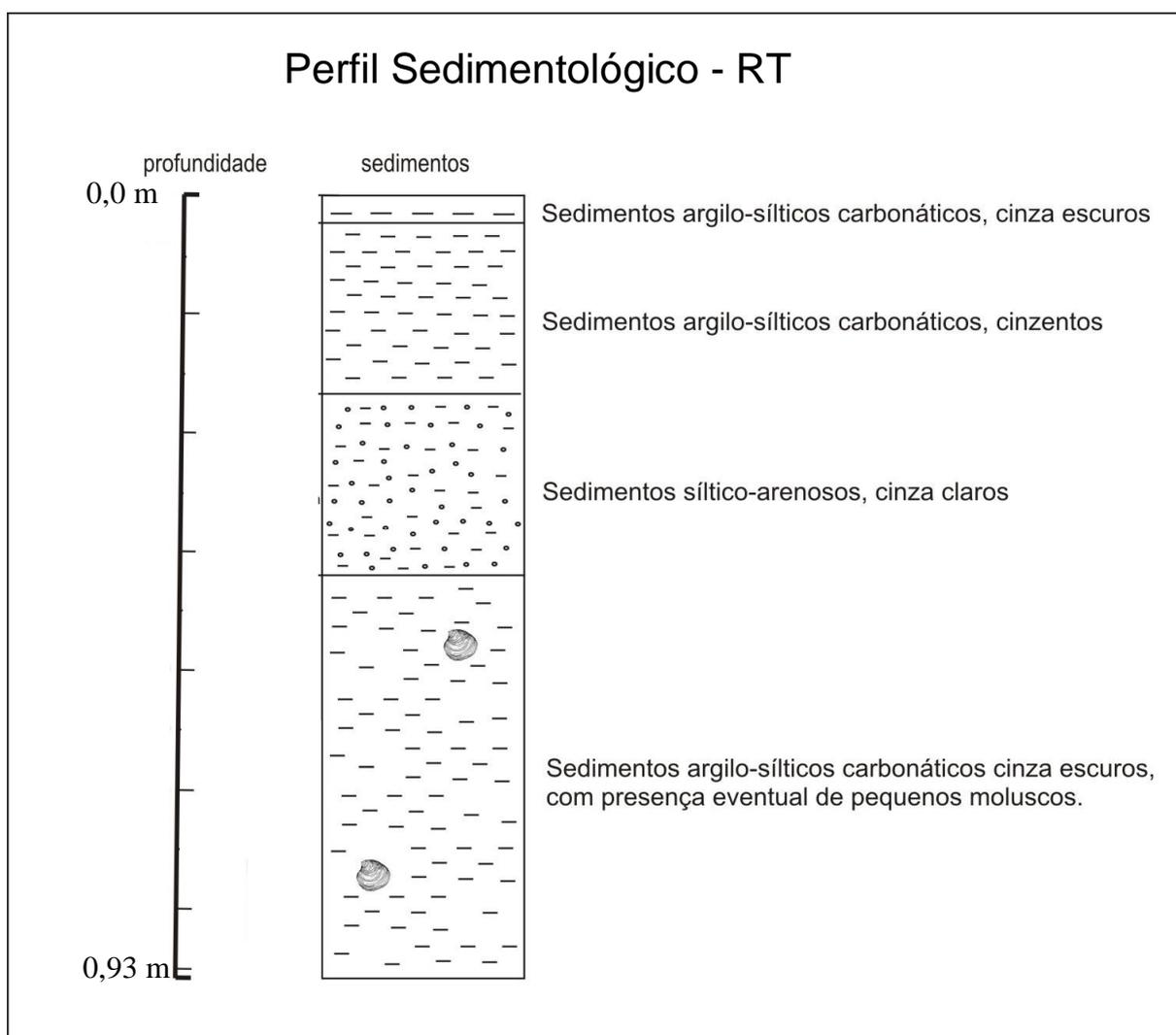


Figura 13: Descrição macroscópica dos sedimentos do perfil de fundo RT, rio Timbó-PE.

O perfil foi seccionado por intervalos de 3 cm, com base na expectativa de uma taxa de sedimentação linear entre 3,5 a 4 mm/ano. Um valor referencial de 3,6 mm/ano já foi definido por Lima (2008) no sistema estuarino do rio Botafogo, regionalmente próximo. Em primeira aproximação, estimou-se uma taxa média linear de 3,6 mm/ano. Para os horizontes inferiores ao nível RT-11, mais quartzosos, projetou-se inicialmente uma taxa de 12 mm/ano, considerando-se dados de Lima (*op. cit*) também referente ao estuário do rio Botafogo na transição dos séculos XIX-XX. Neste sentido, a expectativa de representatividade de cada intervalo de 3 cm seria válida para um período médio de tempo da ordem de 8,3 anos, considerando-se o ponto médio do intervalo sedimentar seccionado, até a segunda década do século XX.

Considerando-se hipoteticamente uma taxa média de sedimentação para os horizontes quartzosos, abaixo de RT-11, como de 12 mm/ano, o segmento de RT-12 a RT-20 alcançaria a transição entre os séculos XIX-XX. A partir deste nível, e daí até à base do perfil, teríamos um período de tempo francamente situado nos tempos do Brasil-Império (século XIX), com taxa média de sedimentação ainda sem dados na literatura, podendo se situar na faixa de 3 mm/ano, a julgar dados estimativos contidos em Moraes (2004). Estas estimativas nortearam as diretrizes do nível de profundidade do perfil de fundo a ser executado, como necessariamente além dos 100 cm (1 metro), para efetivo ingresso no século XIX. Estas pressuposições se sustentam no fato que a cobertura de Floresta Equatorial Atlântica era muito mais extensa e contínua em relação à atual, refreando com muito maior eficiência a deflação erosiva sobre o modelado geomorfológico regional. Dentro destas premissas, as condições geoquímicas abaixo de RT-20 poderiam ser consideradas representativas de uma forçante antrópica de baixo grau sobre o sistema hídrico regional. Estas metas, naturalmente, foram atingidas, considerando-se os resultados ulteriores de datações executadas pelo método de ^{210}Pb .

A amostragem de cada intervalo de 3 cm foi dividido em duas alíquotas. A primeira delas foi seca em estufa a 60 °C durante 72 horas, e posteriormente cominuída a 100% < 200 mesh, seguindo-se homogeneização. Desta alíquota homogeneizada, 1g/amostra foi separada para análises de Difractometria de Raios X (DRX) pelo método do pó desorientado, no Departamento de Física - DF/UFPE,

visando-se a identificação das frações mineralizadas componentes dos sedimentos totais (ST). Para estas análises utilizou-se um equipamento Siemens, operando com emissão KCu , varredura de 5 a 45°, em *speed* de 1/min. As leituras em \AA foram corrigidas em relação ao *drift* do registro difratométrico.

Outra porção (5 g) desta alíquota foi enviada para o Actlabs (Ontario - Canadá), para execução de análises químicas, visando-se interpretações geoquímicas da evolução ambiental do sistema hidrogeoquímico, através dos registros preservados em ST. Estas análises englobaram os 9 óxidos fundamentais em percentagem (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5), perda ao fogo (Loi), e um elenco de 45 elementos traço em ppm, exceto para Hg (em ppb). As determinações foram realizadas com o concurso dos seguintes métodos: INAA, FUS-ICP, TD-ICP e FIMS (Hg em ppb), conforme suas melhores performances, considerando-se cada elemento químico particularizado. Para o estudo ambiental, dentre os elementos traço, foi escolhido um elenco de 17 elementos-traço, cujas variações foram consideradas relevantes para o escopo da pesquisa.

Uma terceira porção (200 mg) desta mesma alíquota, envolvendo amostras selecionadas, foi reservada para análises C-N-H-S no Departamento de Química Fundamental - DQF/UFPE, para interpretação de variações ambientais através de relações entre estas variáveis, como por exemplo: C/N.

Da segunda alíquota, preservada em condições *in natura*, foi separada uma porção de aproximadamente 10gr de amostras selecionadas, para separação da fração $< 2 \mu m$, conforme princípio da Lei de Stokes, a fim de se identificar os argilominerais presentes nos ST. A fração assim recuperada, via centrifugação a 3000 rpm, foi espalhada em lâminas para induzir a orientação cristalográfica [001] dos filossilicatos antes das análises DRX. Foram testadas as condições: normal, aquecida (400°C) e glicolada, conforme metodologias recomendadas por Millot (1971). Paralelamente, desta segunda alíquota foram selecionadas amostras sequenciais de 10 gramas, expedidas para o IPEN/USP com finalidade de determinação de datações por ^{210}Pb pelo método de Moser (1993).

Para as determinações CNHS, as amostras foram previamente tratadas com solução de HCl 5% até total remoção da fração carbonática. Após centrifugações

sucessivas, o material sólido recuperado foi novamente desidratado, pulverizado e homogeneizado. Para as determinações químicas foi utilizado um equipamento Multianalisador Carlo Erba EA 1110.

As análises difratométricas foram realizadas sobre sedimento total (ST) e, especificamente, a partir da fração $< 2\mu\text{m}$ extraída a partir da queda livre de particulados em meio aquoso de água deionizada, segundo a Lei de Stokes. Os difratogramas RX (DRX) foram produzidos por um difratômetro Siemens do Instituto de Física UFPE, com varredura de $\text{KCu}\alpha$ em *speed* de 1 /min, de 2 a 20 . Os registros foram produzidos a partir de λ ama orientada+ sobre placa de vidro, com interpretações conforme critérios explicitados por Millot (1971). No caso de análises DRX sobre ST, os particulados foram distribuídos de forma randômica em uma placa untada com produto aderente, para produção de difrações previstas pela Lei de Bragg.

A partir dos resultados das análises químicas, e com apoio das identificações DRX e algumas premissas básicas ($\text{TiO}_2 = \% \text{ rutilo}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \% \text{ hematita}$; $\text{P}_2\text{O}_5 = \% \text{ apatita}$; $\text{Na}_2\text{O} \times 1,7 = \% \text{ halita}$; $\% \text{ matéria orgânica (MO)} = \text{Loi} . (\text{Loi}_{\text{argilomineral}} + \text{Loi}_{\text{calcita}} + \text{Loi}_{\text{apatita}})$, foi estabelecido um fluxograma de cálculo para determinação da composição ST de cada segmento do perfil. O teor em carbonatos considerou uma média ponderada entre *high-Mg calcitas*, *calcitas sensu strictu* e aragonitas, minerais sempre presentes nos DRX de ST em proporções mais ou menos constantes.

Uma ressalva necessária é que, na realidade, a halita (NaCl) não pertence ao sistema sedimentar estuarino, posto que não constitui fração autigênica, nem possui formação diagenética precoce. De fato, uma condição estuarina habitual não comporta níveis de salinidade compatíveis com a precipitação de evaporitos (BRAITSCH, 1971; WARREN, 1989). Trata-se de um contingenciamento a que é submetida a umidade natural da vasa úmida, composta por solução intersticial salina dominada por cloreto de sódio (solubilizado), proveniente de águas marinhas, quando da sua obrigatória desidratação para análises químicas.

Com os dados de composição mineralógica ST e de elementos traço selecionados foi realizada uma análise regressiva, cujos resultados foram expressos em matriz de correlação. Este método permitiu estabelecer os mais destacados

coeficientes de correlação positivos (covariâncias) e negativos e, em continuidade, permitir inferências sobre as complexações de espécies químicas patogênicas (notadamente os metais pesados . MP) principalmente por argilominerais e MO.

Diagramas a duas variáveis (*scatterplot*) entre espécies químicas e/ou frações minerais foram elaboradas, visando o entendimento de especiações dos principais elementos químicos nos processos de sedimentação geoquímica, principalmente nos casos em que as correlações poderiam não ser lineares (primeiro grau). Em alguns casos, fez-se necessário verificar histogramas de distribuição dos valores analíticos, e caracterizar se estas distribuições seriam de características gaussianas ou bi-gaussianas para, enfim, se poder eventualmente descartar correlações espúrias, adotando-se procedimentos exemplificados em Aldrich (1995).

Finalmente, com os relacionamentos estabelecidos entre as variáveis, foram feitas as comparações entre as forçantes pré-século XX e as contemporâneas, colocando-se em evidência suas diferenças no âmbito do sistema deposicional estuarino, considerado o ponto escolhido para execução do perfil de fundo: compartimento de baixo estuário.

CAPÍTULO 4 É RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA SEDIMENTOS TOTAIS - ST

A composição mineralógica dos sedimentos amostrados pode ser basicamente apoiada por análises DRX. As presenças de minerais carbonáticos (*high-Mg* calcita, calcita, aragonita), assim como de quartzo e halita, foram assim qualitativamente bem definidas a partir dos ST pulverizados (Figura 14), incluindo-se caulinita. Outras frações minerais como rutilo, hematita e apatita, são dificilmente identificáveis em DRX quando constituem frações acessórias em ST, permanecendo em geral abaixo do limiar de detecção metodológica deste método.

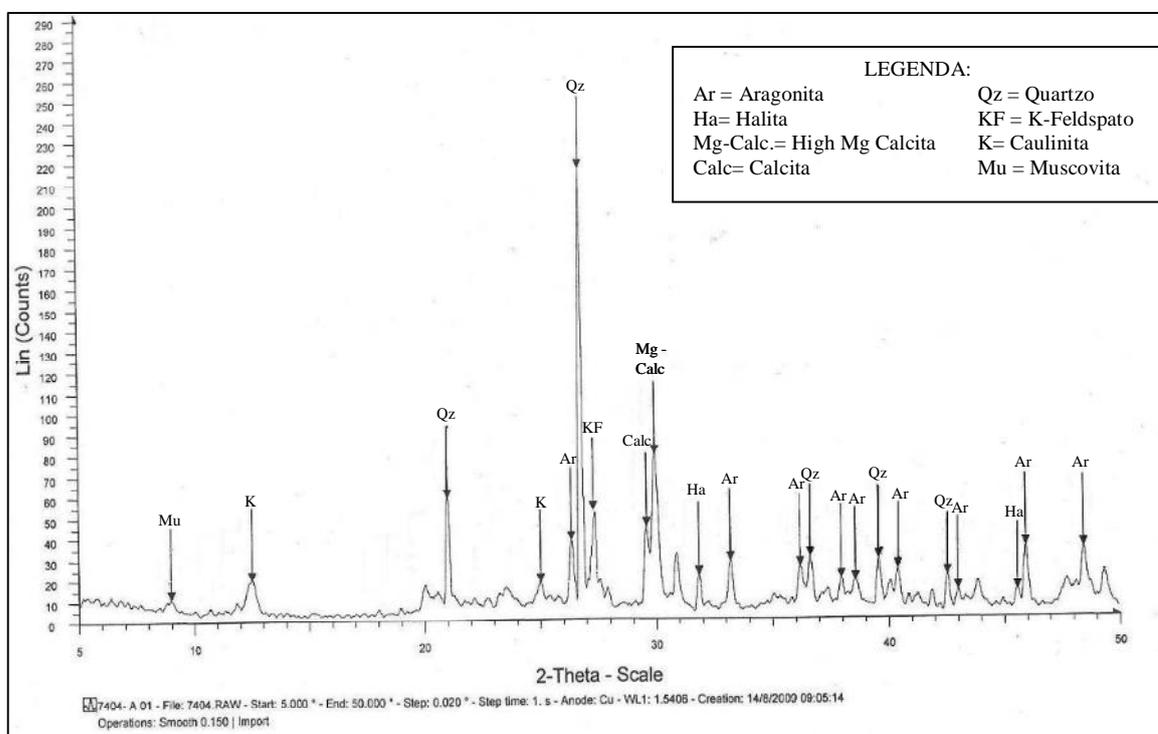


Figura 14: Difratograma ST, horizonte RT-06, parte superior do perfil de fundo.

A partir de cálculos estequiométricos confirma-se que o processo sedimentar, ao longo de 0,93m do perfil, manteve um padrão mineralógico pouco variável em relação à composição ST (Tabela 02), com larga predominância da fração carbonática sobre as de argilominerais e de quartzo. No segmento mais superior (RT-01 a RT-11), que cobre um intervalo de 81 anos conforme datações ^{210}Pb , a taxa de sedimentação média linear é de 3,9 mm/ano. A transição entre as décadas de 20 e 30 do século XX está contida entre os níveis RT-11/RT-12 (Figura 15).

Tabela 02: Composição ST de amostras do perfil RT, estuário do rio Timbó.

Amostras	Fracões Quartzo	Argilomineral	Hematita	Calcita	Halita	Rutilo	Apatita	MO
RT-01	25,7	22,5	2,5	40,2	2,4	0,4	0,3	5,7
RT-02	26,5	20,6	2,3	42,6	2,4	0,4	0,3	4,8
RT-03	26,5	18,1	2,2	44,7	2,6	0,3	0,3	5,1
RT-04	29,3	16,8	2,1	44,7	2,6	0,3	0,3	4,7
RT-05	29,7	17,8	1,9	44,5	2,4	0,3	0,3	3,7
RT-06	28,5	16	1,8	46,9	2,4	0,3	0,3	3,8
RT-07	29	15,3	1,7	47,3	2,4	0,3	0,3	3,6
RT-08	28,3	17,2	1,8	47,1	2,2	0,3	0,3	2,4
RT-09	27,3	17,1	1,8	45,1	2,8	0,3	0,3	5,4
RT-10	27,9	16,4	1,8	44,7	2,2	0,3	0,3	5,8
RT-11	26,5	17,1	1,8	45	2,7	0,3	0,3	6,4
RT-12	33,6	12,6	1,5	46,8	2,3	0,3	0,2	2,3
RT-13	32,6	13,4	1,6	45,8	2,6	0,3	0,2	3,2
RT-14	33,1	12,8	1,5	46	2,7	0,3	0,2	3,2
RT-15	34,3	11,7	1,4	45,1	2,6	0,3	0,2	2
RT-16	34	11,7	1,4	46,3	2,8	0,3	0,3	3,2
RT-17	34,2	11,6	1,4	45,1	2,7	0,3	0,2	4,4
RT-18	33,8	11,4	1,4	45,4	2,9	0,3	0,2	4,5
RT-19	32,1	11,3	1,4	48,2	2,9	0,3	0,2	3,7
RT-20	33,2	11,6	1,5	47,2	2,7	0,3	0,2	3,3
RT-21	30,2	13	1,6	46,9	2,7	0,3	0,3	4,8
RT-22	29	11,4	1,4	52,5	2,3	0,2	0,2	2,8
RT-23	28,9	11,1	1,3	53,4	2,2	0,2	0,2	2,5
RT-24	28,3	11,5	1,4	50,7	2,2	0,3	0,2	5,2
RT-25	27	11,1	1,3	54,3	1,9	0,2	0,3	3,7
RT-26	27,7	11,7	1,3	54,1	1,6	0,2	0,2	2,7
RT-27	25,5	13,3	1,5	53,9	1,6	0,3	0,2	3,2
RT-28	25,4	12,7	1,5	55	1,5	0,3	0,3	2,9
RT-29	22,5	15,1	1,7	54,8	1,8	0,3	0,3	3,3
RT-30	25,1	12	1,4	55,7	1,7	0,2	0,2	3,4
RT-31	24,1	11,3	1,4	56,8	2,1	0,2	0,2	3,8

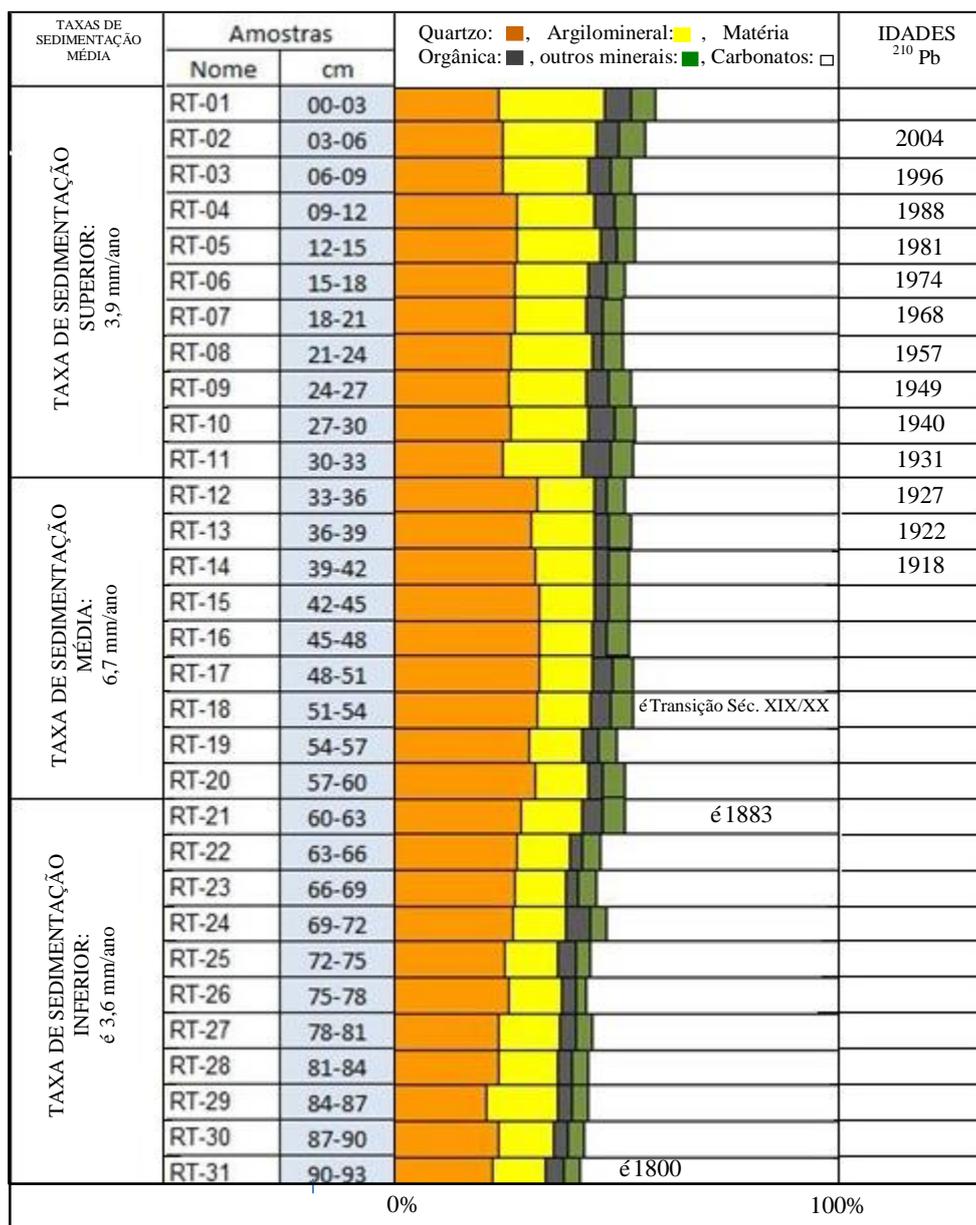


Figura 15: Log das frações mineralógicas principais ST do perfil RT, estuário do rio Timbó.

Um discreto, porém francamente perceptível aumento de quartzo é perceptível no intervalo mediano entre RT-12 e RT-20, mantendo-se um pouco acima de 30% ST. Nesta transição estão incluídos os distúrbios que afetaram outros sistemas estuarinos regionais desde o início do século XX, conforme dados de Lima (2007) no rio Manguaba-Alagoas, e de Lima (2008) no rio Botafogo-Pernambuco. No caso do rio Botafogo, durante a primeira para a segunda década do século XX, a taxa de sedimentação alcançou valores entre 8 a 16 mm/ano, ao longo de anos,

uma vez que o perfil específico deste rio estava relativamente bem mais a montante dentro da zona estuarina.

Sedimentações mais clásticas e quartzosas, no interior de um sistema estuarino, costumam ser respostas a distúrbios erosivos a montante do curso fluvial. No sentido da embocadura, a granulometria e participação em ST destas frações clásticas diminuem por dispersão mecânica, acompanhando a diminuição da capacidade hidráulica de transporte de material detrítico em suspensão no meio líquido. Efetivamente, condições hidrodinâmicas mais acentuadas são geralmente denunciadas pela importância da fração quartzo nos ST assim como por aumento em sua classificação granulométrica a qual, em princípio, seria determinante para se estimar a capacidade de transporte do meio líquido.

No perfil RT a passagem clástica representa uma espécie de marcador sedimentar, também presente em outros estuários regionais (exemplos: rio Manguaba em Alagoas, e rio Botafogo em Pernambuco), com espessuras variando entre 20 a 30cm, englobando desde a transição entre os séculos XIX e XX até a segunda década do século XX. Considerando-se que o perfil RT está próximo (3 km) da embocadura fluvial, e que a zona estuarina tenha razoável extensão (14 km) com baixo gradiente fluvial (< 1 m/km), o registro do evento é perceptível, porém discreto, em termos de variação na composição dos ST. Desta forma, a vasa estuarina assume um caráter francamente siltico-argiloso nas proximidades da foz.

Nesta seção intermediária do perfil, considerando-se o término das datações em ^{210}Pb no sentido de sua base, admite-se uma taxa média de sedimentação de 6,7 mm/ano. Considerada esta premissa a transição entre os séculos XIX e XX estaria contida no nível RT-18 (rever figura 15), o que indicaria que processos de devastação da Mata Atlântica teriam sido iniciados na bacia hidrográfica do rio Timbó já na última década do século XIX. Esta inferência se ajusta historicamente com o surto das primeiras usinas de açúcar no Nordeste brasileiro, no período dos anos 80 e 90 do século XIX, e com o fato que usineiros precisavam da existência de áreas complementares para cultivo de cana-de-açúcar.

A fração argilomineral, assim como a presença de coloides com agregação de Fe-Ti-Mn, ou mesmo a presença destas espécies químicas adsorvidas a outros

minerais dos ST, sugerem uma origem eminentemente pedogênica. O aumento das concentrações de argilominerais nos ST ocorre quando as condições hidrodinâmicas ambientais se tornam mais fracas, possivelmente também coincidentes com a influência de pH alcalinos, do que resultou o contingenciamento à flocculação e, em consequência, à sedimentação. Assim, do ponto de vista físico-químico, a sedimentação estuarina vicinal à embocadura do rio Timbó, com sua baixa competência, é principalmente dependente de uma hidrodinâmica fraca e ao advento marcante de condições mais alcalinas, que já começam a floccular a MO até em condições mais distais de compartimentos estuarinos.

A fração carbonática é dominante (45% a 55% ST) e essencialmente constituída de bioclastos marinhos a exoesqueletos carbonáticos. Aí se incluem foraminíferos planctônicos, ostracodes, material detrítico originário da fragmentação de filamentos algálicos, espículas de equinoides, conchas de bivalves, dentre outros produtos biogênicos silicosos tais como diatomáceas e espículas de espongiários. São, portanto, bioclastos de proveniência predominantemente marinha, com mineralogia variável (*high* Mg-calcitas, aragonitas, *low* Mg-calcitas), que ingressam no estuário durante as marés altas, recebem um impacto mortal da forte mudança ambiental, e terminam participando da composição dos ST por sedimentação compulsória.

Apesar de um vertiginoso crescimento urbano sobre o domínio costeiro (a partir dos anos 70 do século XX), chega a ser surpreendente que o ambiente sedimentar, apesar desta agressão antrópica, ainda ostentasse condições de razoável fertilidade. Com efeito, a FIDEM (1987) registrou que elas eram excelentes, há algumas décadas. Ou seja, em equivalência temporal, considerando-se esta circunstância no perfil RT, o log das frações mineralógicas ST ainda exibia mais elevada participação da fração carbonática (Figura 15). Contudo, neste log, já é perceptível, notadamente nas mais recentes décadas, que a fração carbonática vem apresentando lento, porém constante, declínio. A diminuição desta fração nos ST, acompanhada pelo gradual avanço da fração de argilominerais, pode explicar o aumento de turbidez, diminuição de taxas de OD e, por extensão, diminuição na qualidade do *status* ambiental em grande parte do estuário, fato constatado por Figueiredo *et al.* (2007) em tempos contemporâneos, com base em levantamentos

hidrogeoquímicos separados por um intervalo de tempo da ordem de 20 anos. Também concorreram para estas consequências o *boom* industrial dos anos 60 e o crescimento imobiliário dos anos 70.

4.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise das correlações entre as principais frações componentes dos ST em relação a selecionados elementos-traço foi produzida por análise regressiva linear, e apresentada sob a forma de matriz de correlação (Figura 16). Ela permite estabelecer as principais covariâncias e correlações negativas, assim como o quadro de intercorrelações positivas. Na matriz são destacadas as covariâncias aqui consideradas muito fortes ($R \geq 0,9$) a fortes ($R = 0,8$ a $0,89$), assim como os padrões equivalentes negativos: muito fortes ($R \leq -0,9$) a fortes ($R = -0,8$ a $-0,89$).

A primeira constatação geral desta matriz envolve o previsível antagonismo entre as frações quartzo *versus* argilominerais, ditada pela contingência que a vazão de um meio líquido é seletiva em termos de particulados que pode transportar em suspensão. Assim, em condições de maior vazão tendem a se sedimentar materiais clásticos mais grosseiros, enquanto permanecem em suspensão particulados de fina granulometria. Em contrapartida, em baixa vazão são os materiais detríticos de fina granulometria que se sedimentam, particularmente os argilominerais. Na compartimentação geográfica de um estuário isto se traduz por sedimentos mais quartzosos e arenosos nos seus domínios distais (alto estuário), em contraposição a sedimentos mais finos e relativamente menos quartzosos, quanto maior a vicinalidade do ponto de amostragem em relação à embocadura fluvial.

Quart	Rio Timbó																										
Quartz	1,00	Clay																									
Clay	-0,39	1,00	Hemat																								
Hemat	-0,33	0,97	1,00	MgCalc																							
Mg Calc	-0,46	-0,61	-0,64	1,00	Halite																						
Halite	0,67	0,12	0,19	-0,75	1,00	Rutile																					
Rutile	0,13	0,67	0,70	-0,76	0,40	1,00	Apatite																				
Apatite	-0,40	0,70	0,65	-0,33	0,03	0,40	1,00	OM																			
OM	-0,27	0,54	0,56	-0,47	0,34	0,41	0,44	1,00	Cr																		
Cr	-0,24	0,74	0,77	-0,53	0,16	0,63	0,56	0,45	1,00	As																	
As	-0,32	0,76	0,76	-0,50	0,18	0,53	0,63	0,54	0,61	1,00	Ba																
Ba	-0,02	0,61	0,51	-0,55	0,21	0,40	0,49	0,28	0,21	0,45	1,00	Co															
Co	-0,28	0,90	0,88	-0,63	0,26	0,56	0,68	0,59	0,60	0,69	0,70	1,00	Cs														
Cs	-0,16	0,27	0,17	-0,16	-0,01	0,17	0,10	0,31	0,25	-0,01	0,13	0,10	1,00	Cu													
Cu	-0,04	0,71	0,68	-0,68	0,41	0,61	0,40	0,50	0,74	0,53	0,47	0,67	0,42	1,00	Hf												
Hf	0,84	-0,25	-0,21	-0,44	0,50	0,22	-0,38	-0,35	0,00	-0,20	0,03	-0,22	-0,14	0,13	1,00	Ni											
Ni	-0,39	0,97	0,96	-0,60	0,15	0,59	0,71	0,58	0,74	0,75	0,60	0,92	0,20	0,68	-0,26	1,00	Pb										
Pb	-0,24	0,92	0,89	-0,69	0,30	0,57	0,70	0,61	0,61	0,69	0,73	0,96	0,21	0,70	-0,20	0,95	1,00	Sr									
Sr	-0,33	-0,70	-0,71	0,94	-0,67	-0,69	-0,46	-0,42	-0,54	-0,56	-0,54	-0,72	-0,08	-0,68	-0,28	-0,70	-0,78	1,00	Th								
Th	0,51	-0,53	-0,48	0,11	0,14	-0,06	-0,56	-0,47	-0,12	-0,39	-0,38	-0,61	-0,10	-0,06	0,65	-0,59	-0,62	0,26	1,00	U							
U	-0,13	0,17	0,06	-0,04	0,04	0,24	0,16	-0,01	0,02	0,30	0,32	0,17	-0,23	0,09	0,03	0,09	0,13	-0,08	0,12	1,00	V						
V	-0,08	0,81	0,83	-0,70	0,27	0,77	0,44	0,38	0,79	0,69	0,45	0,67	0,21	0,77	0,19	0,76	0,70	-0,67	-0,11	0,06	1,00	Zn					
Zn	-0,13	0,91	0,92	-0,75	0,36	0,62	0,67	0,53	0,65	0,72	0,69	0,94	0,08	0,66	-0,09	0,94	0,97	-0,83	-0,55	0,07	0,76	1,00	Zr				
Zr	0,85	-0,19	-0,17	-0,50	0,55	0,27	-0,34	-0,30	-0,01	-0,17	0,11	-0,16	-0,16	0,18	0,98	-0,21	-0,12	-0,36	0,60	0,08	0,20	-0,03	1,00	Y			
Y	0,23	0,42	0,41	-0,57	0,28	0,56	0,06	0,10	0,42	0,40	0,45	0,36	0,01	0,48	0,45	0,37	0,39	-0,48	0,14	0,20	0,64	0,45	0,50	1,00			

Figura 16: Matriz de correlação (análises químicas dos sedimentos de fundo do perfil do rio Timbó).

Estatisticamente, podem não ser produzidas fortes correlações negativas entre as frações quartzo e argilominerais. Porém, todas as correlações interdependentes de cada uma delas estabelecem grupamentos antagônicos *per si*. Desta forma, quartzo ostenta suas covariâncias clássicas com Zr-Hf, e este conjunto interdependente exhibe sistemática correlação negativa com a sequência de correlações interdependentes relacionadas à fração argilomineral (Figura 17) que, no caso, é essencialmente caulinitica.

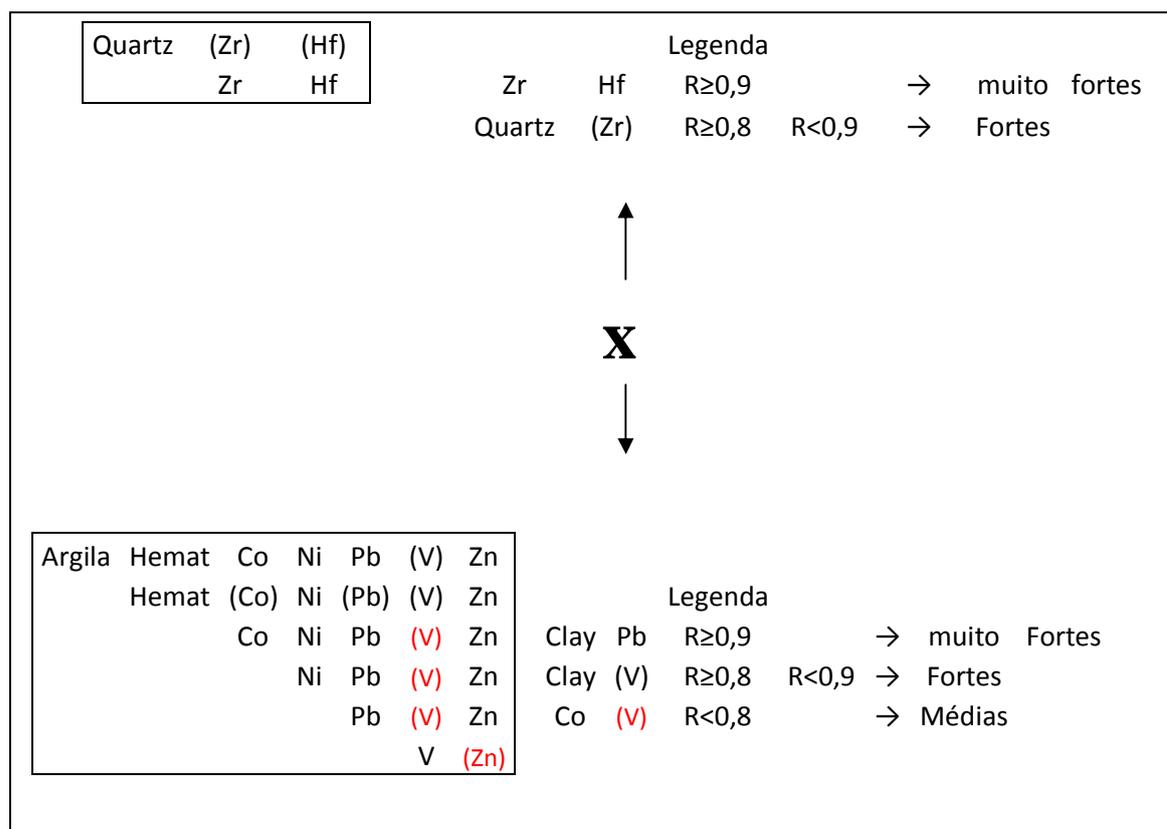


Figura 17: Representação esquemática de correlações interdependentes em relação às frações quartzo e argilominerais (caulinita) dos ST, em oposição estatística entre si.

As fortes covariâncias interdependentes relacionadas à caulinita (argilominerais) indicam que as espécies químicas aí evidenciadas (rever figura 17) são complexadas por adsorção, uma vez que não admitem a introdução de outras espécies químicas em sua estrutura cristalina ideal. Em contraposição, esta interdependência englobando certos elementos químicos (particularmente MP) expressaria processos de mineralização autigênica contendo MP no seio do mesmo compartimento estuarino, mercê de condições físico-químicas

favoráveis, permitindo esta paragênese. Alternativamente, poderia ser consequência de um processo seletivo hidrodinâmico, circunstancial, onde um mineral contendo MP, com maior densidade, teria que ser contrabalançado com uma significativa redução em sua granulometria.

As covariâncias interdependentes que envolvem caulinita - hematita - Co - Ni - Pb - V . Zn não se reportam à fração MO dos ST (caulinita: MO, $R = 0,56$), porque argilominerais e MO fazem entre si uma concorrência na complexação de espécies químicas em estado iônico, em disponibilidade no meio aquático. Adicionalmente, a fração argilomineral não se relaciona com a fração carbonática (argilominerais: calcita, $R = - 0,61$), nem estende suas relações com a tradicional covariância calcita:Sr (MgCalcita: Sr, $R = 0,94$).

Com relação ao Hg, observa-se na Tabela 03, correlações negativas com carbonatos e Sr e correlações medianas com halita, Zn, Cu, rutilo e V. De fato, a covariância calcita:Sr é bastante conhecida, sobretudo quando é expressiva a fração carbonática em ST (TUCKER & WRIGHT, 1990). O antagonismo entre a fração carbonática (procedência marinha) em relação àquelas de quartzo e de argilominerais (procedências continental-terrigena) confirma suas diferentes proveniências.

Tabela 03: Fatores de correlação (R) entre frações minerais / elementos químicos em relação ao Hg.

(Correlações negativas)	0,51 a 0,59	0,60 a 0,69
Carbonatos (-0,86)	Pb (0,58)	Halita (0,69)
Sr (-0,85)	Hematita (0,54)	Zn (0,66)
	Co (0,53)	Cu (0,65)
	Zr (0,53)	Rutilo (0,65)
	As (0,50)	V (0,60)

4.3. METAIS PESADOS E METALÓIDES

Para avaliação de concentrações em MP, especialmente os patogênicos, costuma-se compará-los com seus respectivos padrões médios em folhelhos (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961) ou com os padrões de Bowen (1979). Do ponto de vista do potencial de toxidade são referenciais os padrões ERL e ERM da USEPA (LONG *et al.*, 1995). Neste estudo, são destacados os teores de Hg, As, Pb e Cr (Tabela 04), que figuram entre as espécies químicas mais tóxicas e de mais alto potencial patogênico para os seres humanos (ANDREWS *et al.*, 1996).

Tabela 04: Concentrações de espécies metálicas nos ST do perfil RT, no baixo estuário do rio Timbó - PE.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE Cm	Hg	As	Pb	Cr	Ni
		Ppb	Ppm	ppm	ppm	Ppm
RT-01	00 . 03	65	11	21	49	11
RT-02	03 . 06	58	13	19	43	10
RT-03	06 . 09	58	13	18	41	10
RT-04	09 . 12	55	10	19	32	8
RT-05	12 . 15	52	10	17	32	8
RT-06	15 . 18	49	11	16	36	7
RT-07	18 . 21	45	8	16	31	7
RT-08	21 . 24	48	11	16	24	7
RT-09	24 . 27	51	10	21	35	8
RT-10	27 . 30	49	10	18	34	8
RT-11	30 . 33	47	13	18	31	7
RT-12	33 . 36	50	9,4	7,5	27	3,8
RT-13	36 . 39	47	9,3	8,4	34	4,3
RT-14	39 . 42	52	8,6	8,2	34	4,1
RT-15	42 . 45	38	9,1	7,3	34	3,5
RT-16	45 . 48	47	9,2	7,6	34	3,7
RT-17	48 . 51	49	9	8	27	3,2
RT-18	51 . 54	54	8,9	7,4	27	3,5
RT-19	54 . 57	35	8,7	6,7	27	3,7
RT-20	57 . 60	39	8,7	7,2	21	2,9
RT-21	60 . 63	58	10,5	7,8	34	4,6
RT-22	63 . 66	33	8,2	6,2	27	3,2
RT-23	66 . 69	20	8,8	6,3	27	3,8
RT-24	69 . 72	25	8,9	5,8	27	3,5
RT-25	72 . 75	31	8,9	5,2	27	3,2
RT-26	75 . 78	29	8,9	5,8	27	3,7
RT-27	78 . 81	32	8,6	6,9	27	4,5
RT-28	81 . 84	25	9,7	6,2	34	4,1
RT-29	84 . 87	29	10	7,9	34	4,9
RT-30	87 . 90	23	8,8	6	27	3,7
RT-31	90 . 93	30	8,5	5,9	27	3,9
ERL (Long <i>et al.</i> , 1995)		150	8.2	47	81	21
ERM (Long <i>et al.</i> , 1995)		710	70	220	370	52

nd = não determinado;

ERL = *Effects Range Low* (faixa de efeitos de baixo impacto);

ERM = *Effects Range Medium* (faixa de efeitos de médio impacto).

As concentrações destes MP ao longo do perfil colocam em evidência as seguintes observações:

- Mercúrio (Hg)

Ao longo do perfil, os valores de Hg variam em torno de 50 ppb, situando-se muito abaixo do padrão litogênico para folhelho de Turekian & Wedepohl (1995) ou dos padrões de Bowen (1979). Assim sendo, dir-se-ia que este contaminante nunca terá alcançado níveis críticos ao longo dos últimos séculos e que seus efeitos tóxicos poderiam ser considerados negligenciáveis, uma vez que estão todos bem abaixo do limiar mínimo de riscos (valor de *Effects Range Low*, ERL: 150 ppb). Tal consideração, entretanto, deve ser contrabalançada pelas seguintes ponderações:

- Os índices referenciais da *United States Environmental Protection Agency* - USEPA foram estabelecidos considerando-se sedimentos pelítico-orgânicos *sensu strictu*, onde o somatório entre a fração argilomineral e a de MO deve compreender pelo menos algo maior que 50% ST. No perfil RT, onde a fração carbonática constitui 45-55% ST e a de quartzo em torno de 25% ST, ambas --- frações fracamente a não complexantes --- perfazem algo em torno de 75% ST. Obviamente, a retenção de MP, neste compartimento estuarino proximal da embocadura fluvial, pode ser considerada como deficiente. Os registros geoquímicos, neste sentido, podem --- e devem --- ser considerados como subestimados.

- No perfil RT, estatisticamente, a complexação de Hg está compartilhada entre os argilominerais ($R=0,45$) e MO ($R=0,36$), fato que difere do caso do rio Manguaba-AL onde este MP está preferencialmente relacionado com argilominerais ($Al_2O_3 \cdot Hg$; $R=0,98$), e onde os ST possuem mais de 50% de frações complexantes, com teores em Hg variando em torno de 100 ppb, conforme dados de Lima (2007).

- Considerando-se as concentrações de Hg em seus valores absolutos, observa-se que os ST apresentam 3 seções bem definidas, da base para o topo (Figura 18):

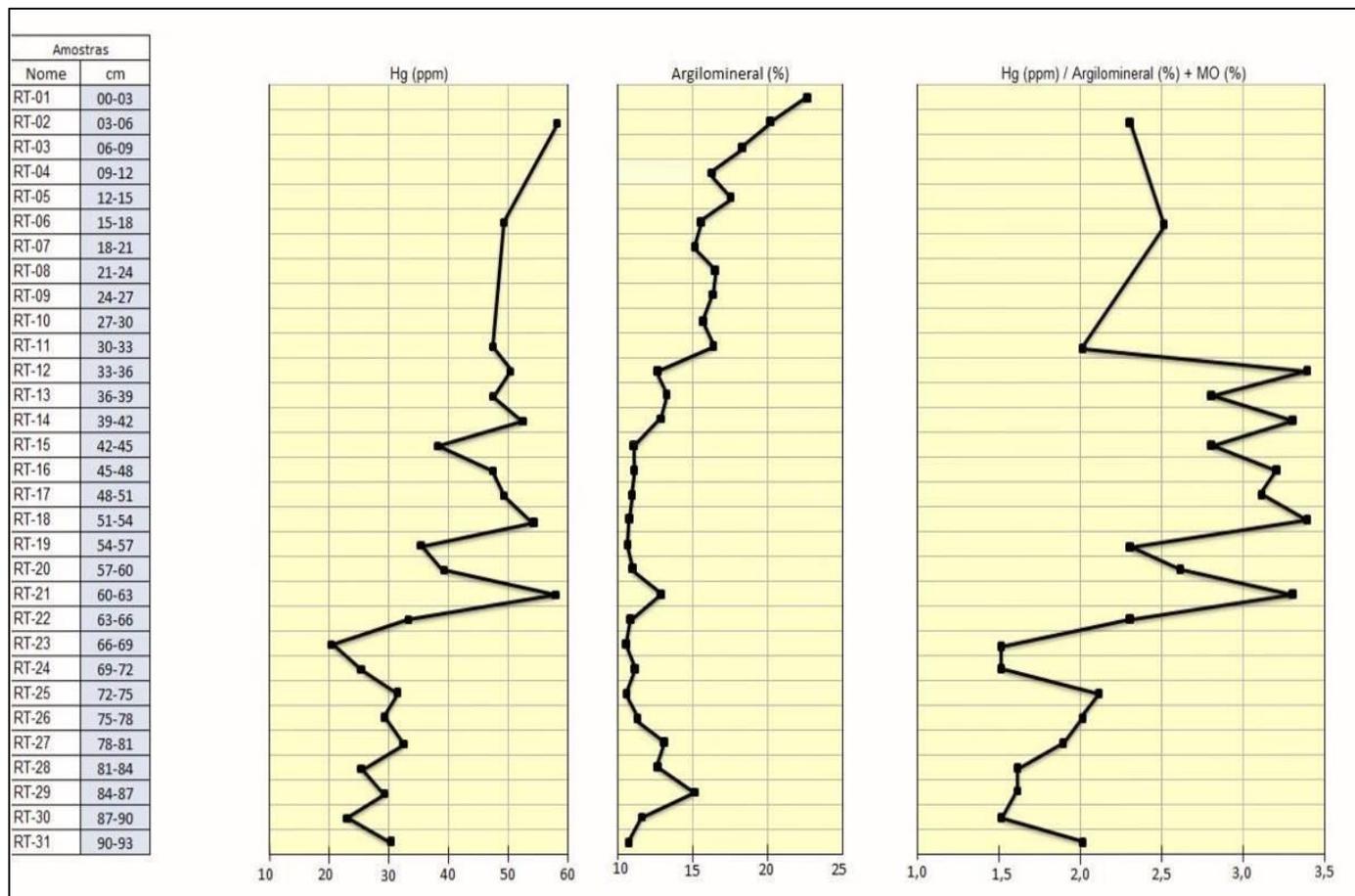


Figura 18: Variações das concentrações absolutas de Hg (ppb) e argilominerais desde o século XIX ao início do século XXI, e da equalização de Hg com seus principais complexantes.

- ✓ Intervalo basal (RT-21 a RT-31) onde o Hg exibe um *background* de 26 ± 6 ppb, pouco variável, correspondendo ao período pré-industrial e imperial de nossa História, praticamente todo inserido no século XIX. Significativamente, aí faz exceção o nível RT-21 com o teor de 58 ppb, em posicionamento isolado em relação ao conjunto dos níveis do perfil RT.
- ✓ Intervalo médio (RT-12 a RT-20), onde o Hg apresenta forte amplitude de valores (35 a 54 ppb), com maiores oscilações sobretudo nas duas primeiras décadas do século XX, em consequência de fortes desmatamentos da Floresta Equatorial

Atlântica e queima de cobertura vegetal, eventos que abriram novos espaços para cultivos de cana-de-açúcar, nas chãs. As taxas de sedimentação, nesta época, podem ter atingido 10 mm/ano, e as práticas de queimadas envolviam a preparação da colheita de safra e, ao mesmo tempo, incineração de massa vegetal abatida.

As características acima expostas demonstram que o início dos grandes desmatamentos é marcado por aumento de frações detríticas continentais nos ST e elevação do *background* de Hg no âmbito da bacia hidrográfica. O aumento em argilominerais, não necessariamente com idêntica ordem de grandeza em relação àquela da fração quartzo, resulta da triagem hidrodinâmica ao longo do eixo estuarino, desde compartimentos distais até à vicinidade da embocadura fluvial. Enfim, a convergência destas características, aparentemente, constitui um marco quimioestratigráfico confiável, que caracteriza a transição entre os séculos XIX e XX em sedimentos estuarinos de bacias hidrográficas costeiras de Pernambuco.

- ✓ Intervalo superior (de RT-01 a RT-11), onde o Hg mostra teores progressivamente crescentes em valores absolutos, mas com uma certa diminuição nas últimas décadas, quando equalizados em relação aos principais complexadores geoquímicos (argilominerais e MO). Este intervalo cobre o século XX e sua transição para os tempos atuais, sob a influência de diferenças substanciais no uso da terra durante este intervalo de tempo. De forma paralela, Lacerda (2012) destaca que a mobilização e disponibilidade de Hg aumentaram no rio Madeira, entre Porto Velho-RO e a confluência com o rio Amazonas, na medida em que ocorreram significativas modificações no uso da terra no âmbito da bacia hidrográfica. Tal mobilização se processou por diferentes mecanismos decorrentes da ação antrópica, dentre eles a erosão e a lixiviação dos solos em função de pastagens e agricultura.

Concentrações de Hg em sedimentos têm origens diversas: emissões vulcânicas e degradação de organismos mortos, catalogadas como geogênicas. As causas antrópicas são numerosas: fertilizantes fosfáticos (ALTSCHULER, 1980; PREVÔT & LUCAS, 1980), queima de combustíveis fósseis, incinerações, uso de detergentes e outros produtos com soda cáustica em sua composição, etc. Ao longo do século XX, em função do desenvolvimento industrial, o Homem alcançou uma participação de 70% nos *inputs* de Hg na atmosfera terrestre (SCHUSTER *et al.*, 2002). Considerando o padrão de 1840 para Hg, e dependendo da situação geográfica da amostragem, sobretudo em relação à distância de centros industriais, Schuster *et al.* (*op. cit.*) constataram magnificações de até 20x em relação aos padrões da atualidade. No perfil de fundo RT, desde a amostragem RT-31, que deve se situar no início do século XIX, o teor de Hg praticamente dobrou em relação aos da atualidade. De fato, a relação equalizada de Hg/(argilominerais + MO) confirma que os *inputs* de Hg vêm aumentando no estuário do rio Timbó desde o século XIX. Confirma também que seu período de maior disponibilidade acompanhou a fase de grande devastação da Mata Atlântica (intervalo mediano do perfil RT; Figura 18) em razão da incineração dos seus restos não aproveitados, para limpeza das novas áreas destinadas ao cultivo de cana de açúcar.

- Arsênio (As)

As concentrações em Arsênio (As) variaram entre 8 a 13 ppm (ver tabela 04), ultrapassando quase sistematicamente, ao longo do perfil, o limiar ERL da USEPA (8,2 ppm). Os argilominerais são sua principal fração complexante (Figura 19), porém não exclusivamente (argilominerais: As; $R = 0,76$) uma vez que ocorre compartilhamento plausível com MO ($R = 0,54$).

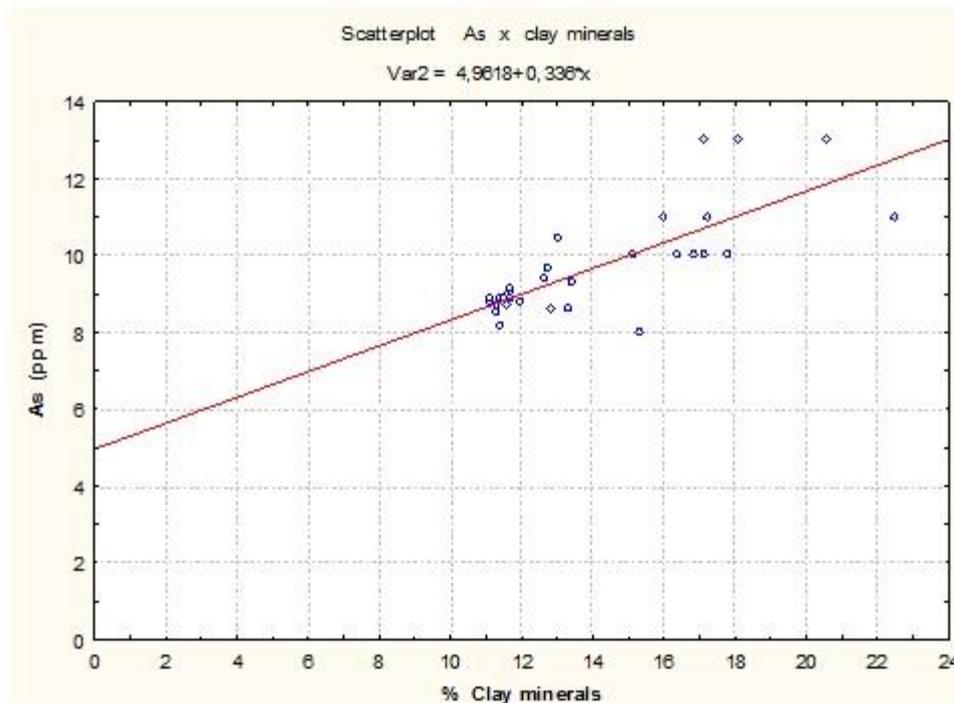


Figura 19: Variações de As (ppm) em relação à % de argilominerais (Perfil RT, estuário do rio Timbó, Pernambuco).

Considerando-se as participações de argilominerais nos ST *versus* aquelas de As, constata-se que os valores absolutos das concentrações de As aumentam a partir do século XX, porém não de forma claramente crescente como aquelas de seu principal complexante (Figura 20).

Damatto (2010), Luiz-Silva *et al.* (2006) e Quinágua (2006), também encontraram altos valores de As em sedimentos de assoalho fluvial e também em respectivos perfis de fundo, na Baixada Santista - SP. Os autores concluíram que tais valores poderiam ser considerados como níveis de referência da região, mesmo sendo suas concentrações superiores aos valores da Crosta Continental Superior . CCS, segundo Wedepohl, 1995. Esta mesma conclusão foi adotada por Damatto *et al.* (2013) para as concentrações de As no domínio estuarino mais contemporâneo (século XX) do rio Timbó, depois de equalizar seus valores em relação à CCS.

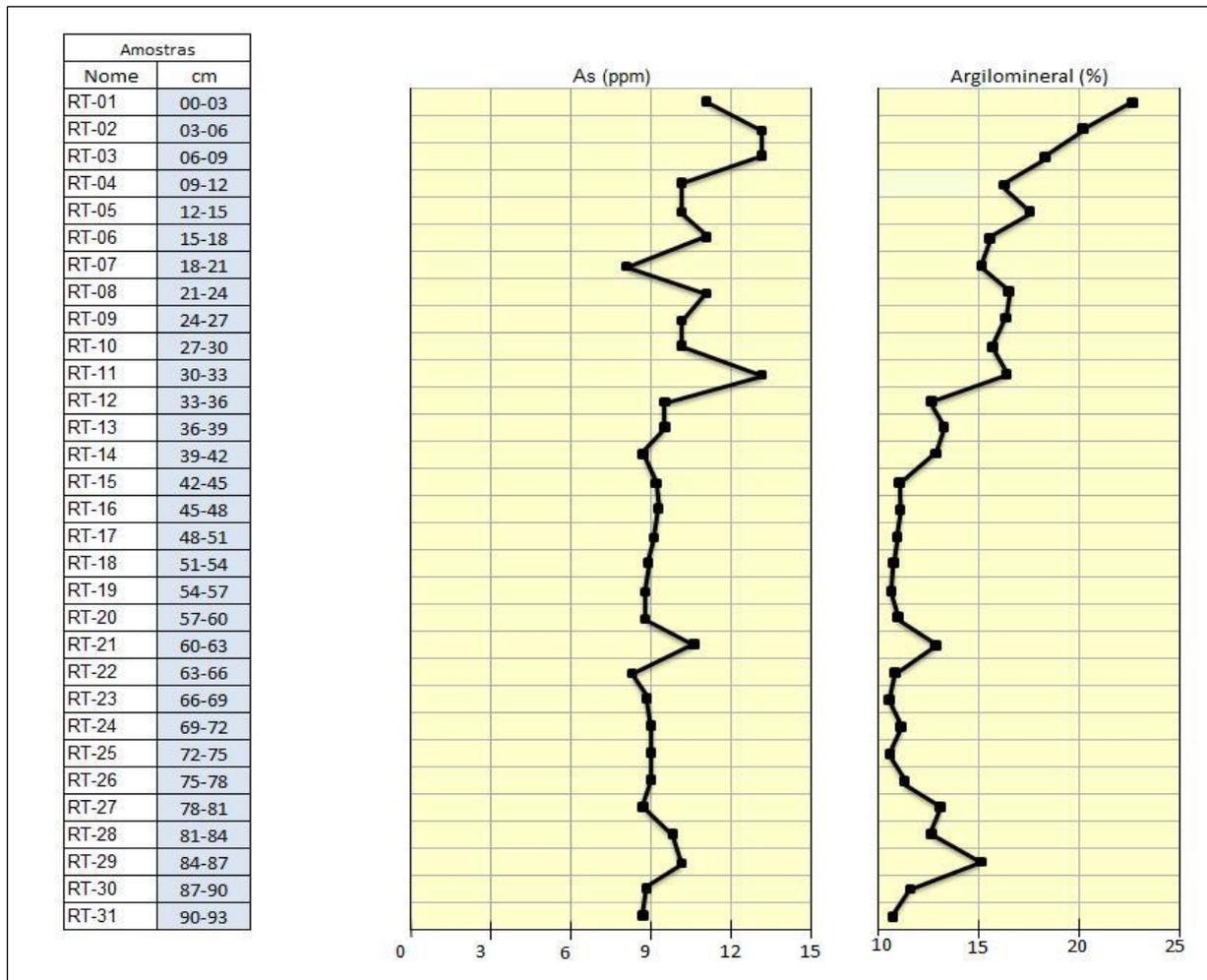


Figura 20: Variações nos teores de As (ppm) e fração argilomineral (% em ST) ao longo do perfil de fundo RT (estuário do rio Timbó, PE).

O aumento em teores de As ao longo do século XX figuram entre as perspectivas geoquímicas previsíveis, sobretudo quando colocamos em pauta o aumento de áreas agrícolas através das décadas e, sobretudo, quando consideramos o incremento de fertilizantes para os cultivos. Efetivamente, compostos contendo As são utilizados em herbicidas, inseticidas e desfolhantes (BARRA *et al.*, 2000). Além disto, fosfatos sedimentares contêm em média 23 ppm de As (ALTSCHULER, 1980), e boa parte deste contaminante persiste quando da produção industrial de fertilizantes fosfáticos solúveis. Adicionalmente, ambientes estuarinos contaminados, vicinais a setores de forte industrialização, apresentam contaminações em As que podem atingir valores em torno de 27 ppm (SIQUEIRA *et al.*, 2004).

- Chumbo (Pb)

Os teores de chumbo (5,2 a 21 ppm) definidos nesta pesquisa estão *grosso modo* contidos nos padrões litogênicos de Turekian & Wedepohl (1961) e de Bowen (1979), permanecendo nitidamente abaixo do limiar ERL (47 ppm) da USEPA. Seus influxos são pouco variáveis e com pequena amplitude, pelo menos desde o século XIX até o início do século XX (Figura 21), com seus valores mantendo-se sempre dentro do intervalo de $6,9 \pm 1,5$ ppm.

A partir dos anos 30 do século XX, com a multiplicação de motores a combustão interna (veículos, geradores de energia, etc) e o advento de adição de tetraetila de chumbo aos combustíveis derivados do petróleo (para aumento do poder detonante), que os registros de Pb em sedimentos estuarinos tiveram seus teores praticamente triplicados em curto prazo, até os dias atuais, apesar da indicada erradicação deste aditivo desde os anos 90 do século XX. Este comportamento sugere que as concentrações em Pb pré-século XX seriam quase exclusivamente litogênicas uma vez que, no âmbito da bacia hidrográfica do rio Timbó, o desenvolvimento industrial era incipiente e persistiu como tal, ao longo do século XIX.

Os valores de Pb equalizados em relação à fração complexante argilomineral (Figura 21) demonstra claramente uma maior disponibilização deste MP no meio ambiente aquático no século XX, a partir dos anos 20/30. Uma pequena retração, que temporalmente se inicia na década dos anos 90 do século XX, pode ser cabalmente imputada ao fato da (quase) total erradicação de tetraetila de Pb como agente detonante em derivados de petróleo. Neste sentido, o diagrama mostra claramente que a despeito do aumento da fração argilomineral, os teores em Pb diminuíram por retração na disponibilidade de Pb iônico no ambiente aquático.

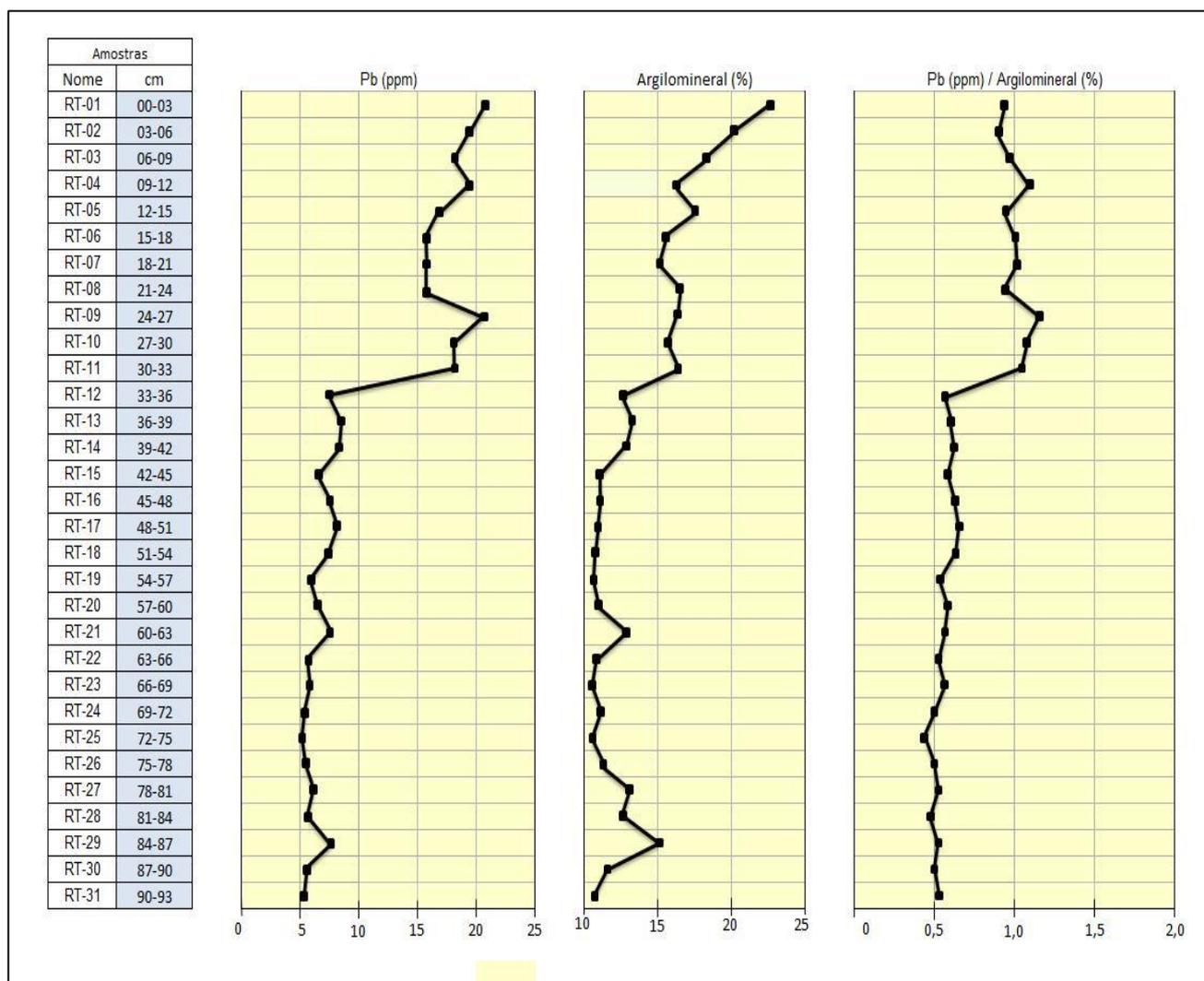


Figura 21: Variações nos teores de Pb (ppm) e fração argilomineral (% em ST) e valores de equalização dos teores de Pb em relação ao seu complexante argilomineral, ao longo do perfil de fundo RT (estuário do rio Timbó, PE).

O diagrama *scatterplot* entre argilominerais *versus* concentrações em Pb (Figura 22) revela, contudo, que a correlação entre estas duas variáveis ($R = 0,92$) reúne duas famílias, ou seja, corresponde a uma distribuição bi-gaussiana. Uma destas famílias, engloba valores de Pb < 10 ppm correspondendo ao período de tempo desde o século XIX até a década de 20 do século XX. A outra integra resultados desde os anos 30 até 2012, ou seja, mais contemporâneos, com teores em Pb \approx 16 ppb. Tomadas independentemente, cada uma destas famílias não alcança uma correlação $R = 0,65$ para as duas variáveis (argilominerais e Pb), o que confirma tecnicamente uma correlação espúria, colocando em evidência que, no meio hídrico, ocorre compartilhamento entre frações complexantes e o Pb.

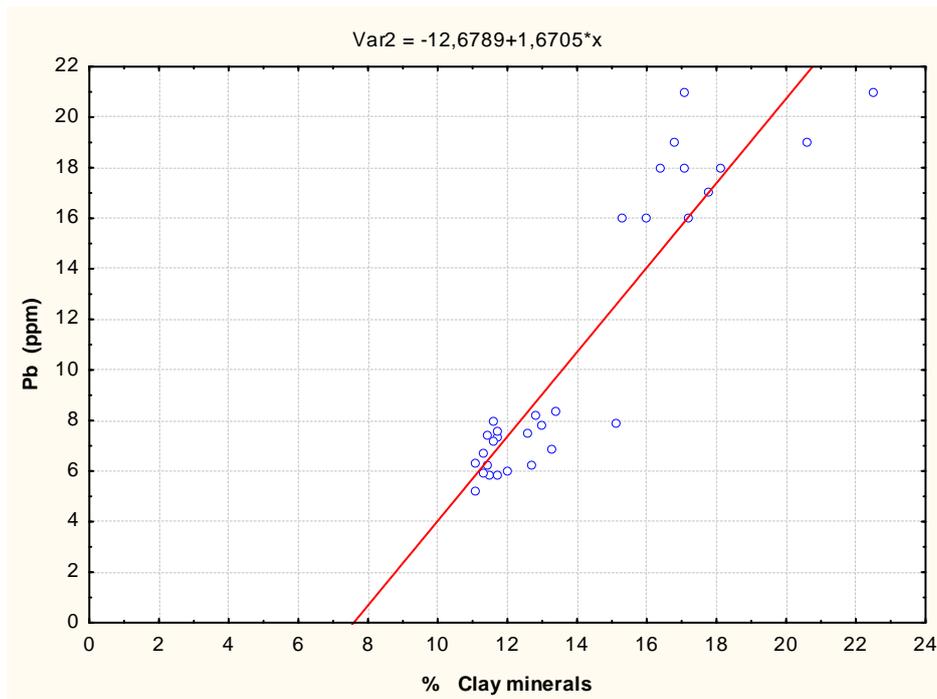


Figura 22: Diagrama da correlação linear % argilominerais versus Pb (ppm) ao longo do perfil de fundo RT (estuário do rio Timbó, PE).

O Pb tem sido muito relacionado com a poluição atmosférica antrópica, cuja disseminação é considerada francamente global (ANDREWS *et al.*, 1996). A ascensão de seu *background* nas superfícies terrestres vem acompanhando o crescimento geométrico da utilização de combustíveis derivados do petróleo, desde meados do século XX. Contaminações em Pb são também reportadas a influxos de águas superficiais (*overland runoff*) sobre matéria orgânica vegetal dos solos (LIU *et al.*, 2008), que alimentam os sistemas de drenagem.

A adição de insumos orgânicos (FERNANDES, 2006), assim como de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), fertilizantes e corretivos agrícolas, também são reportados como agentes contaminadores de Pb para os solos (AZEVEDO *et al.*, 2004). Esta profusão de fontes e influxos possivelmente está na causa deste compartilhamento diversificado, referente às contaminações de Pb em meios estuarinos.

● Cromo (Cr)

Nos ST os teores de cromo são pouco elevados e também não oferecem grande amplitude de valores, situando-se quase sempre entre 35 ± 10 ppm, com tendência definitivamente crescente apenas nas últimas três décadas (RT-1 a RT-4; Figura 23), ou seja: a transição entre os séculos XX e XXI. Estes valores se situam, todos, bem abaixo do limiar ERL (81 ppm) da USEPA. Suas correlações com frações complexantes são pouco definidas, sendo a mais expressiva aquela com a fração de argilominerais: $R= 0,74$ (rever figura 23). A distribuição em *scatterplot* (Figura 24) de argilominerais (caulinitas) e Cr comprovam seu comportamento covariante.

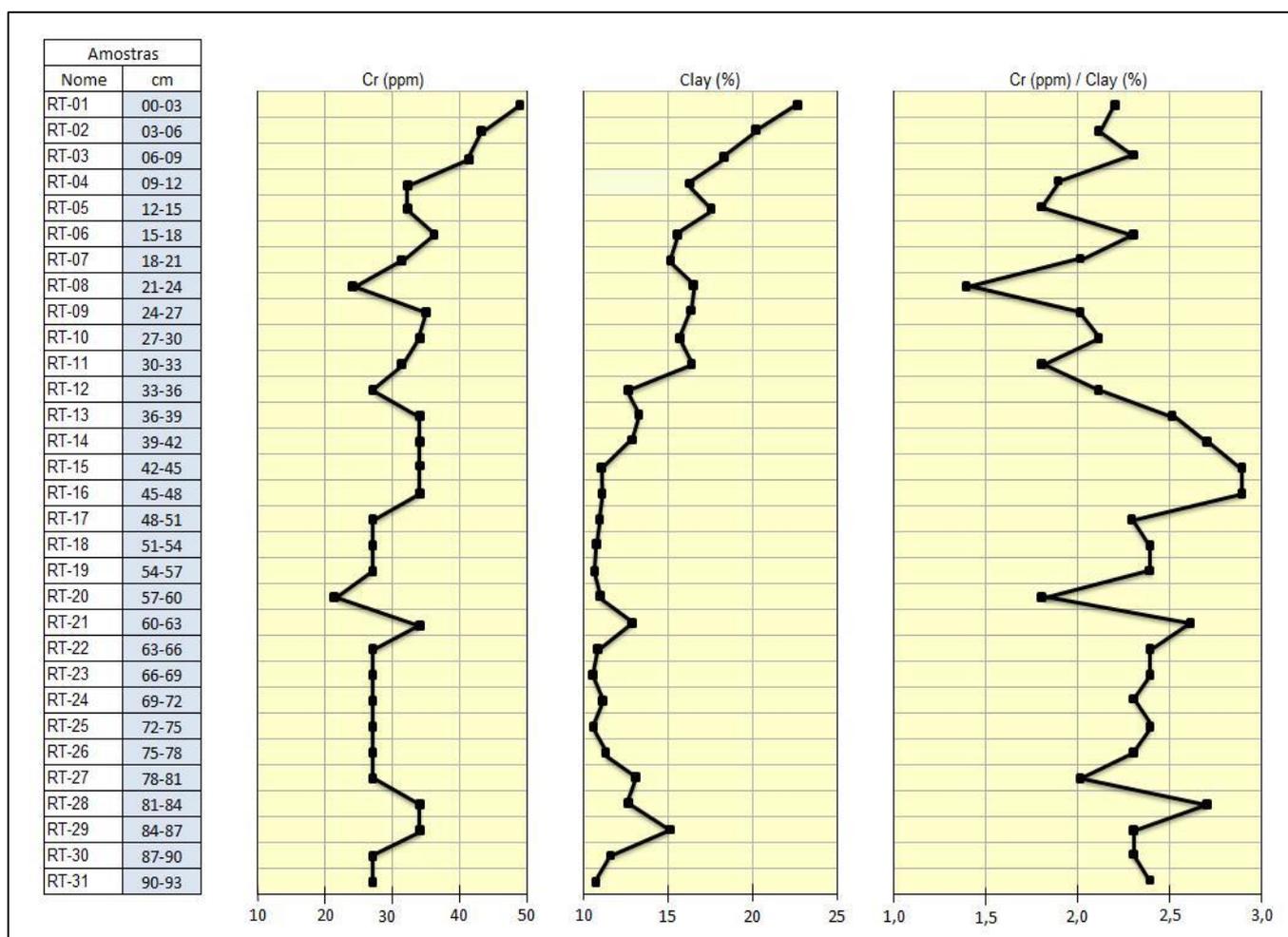


Figura 23: Variações nos teores de Cr (ppm) e fração argilomineral (% em ST) e valores de equalização dos teores de Cr em relação ao seu complexante argilomineral, ao longo do perfil de fundo RT. Estuário do rio Timbó, PE.

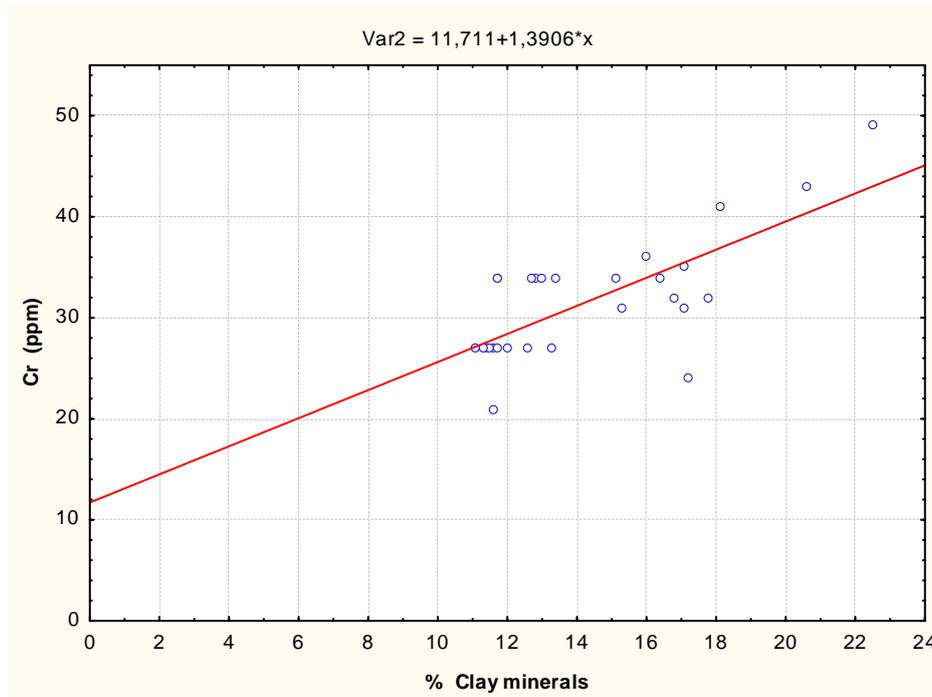


Figura 24: Variações de Cr (ppm) em relação às da fração argilomineral (%) em ST. Perfil de fundo RT, domínio do baixo estuário do rio Timbó-PE.

● Níquel (Ni)

Os valores de Ni constituem outro MP com teores pouco variáveis (2,9 a 11 ppm) ao longo do perfil de fundo (vide Tabela 04) estando, todos, situados bem abaixo do limiar ERL (21 ppm) da USEPA. De uma forma geral os teores pré-século XX se distribuem em uma escala de amplitude pequena (2 ppm), cobrindo variações entre 2,9 a 4,9 ppm. No interior do século XX, tais teores praticamente duplicam e, no sentido dos tempos mais contemporâneos, vêm mostrando gradual crescimento (Figura 25).

Este comportamento é francamente coetâneo com o crescimento da fração argilomineral, notadamente ao longo do século XX até os tempos atuais, o que é justificado pela covariança muito forte ($R = 0,97$) que reúne estas duas variáveis (Figura 25). De toda forma, a equalização dos teores de Ni com sua principal fração complexante em ST mostra uma maior disponibilização deste MP no meio ambiente aquático ao longo do século XX. Naturalmente, este é um fenômeno de origem antrópica, previsível, que constitui resposta ao rápido

e crescente avanço da produção industrial, particularmente sustentada pela produção de seus metais básicos.

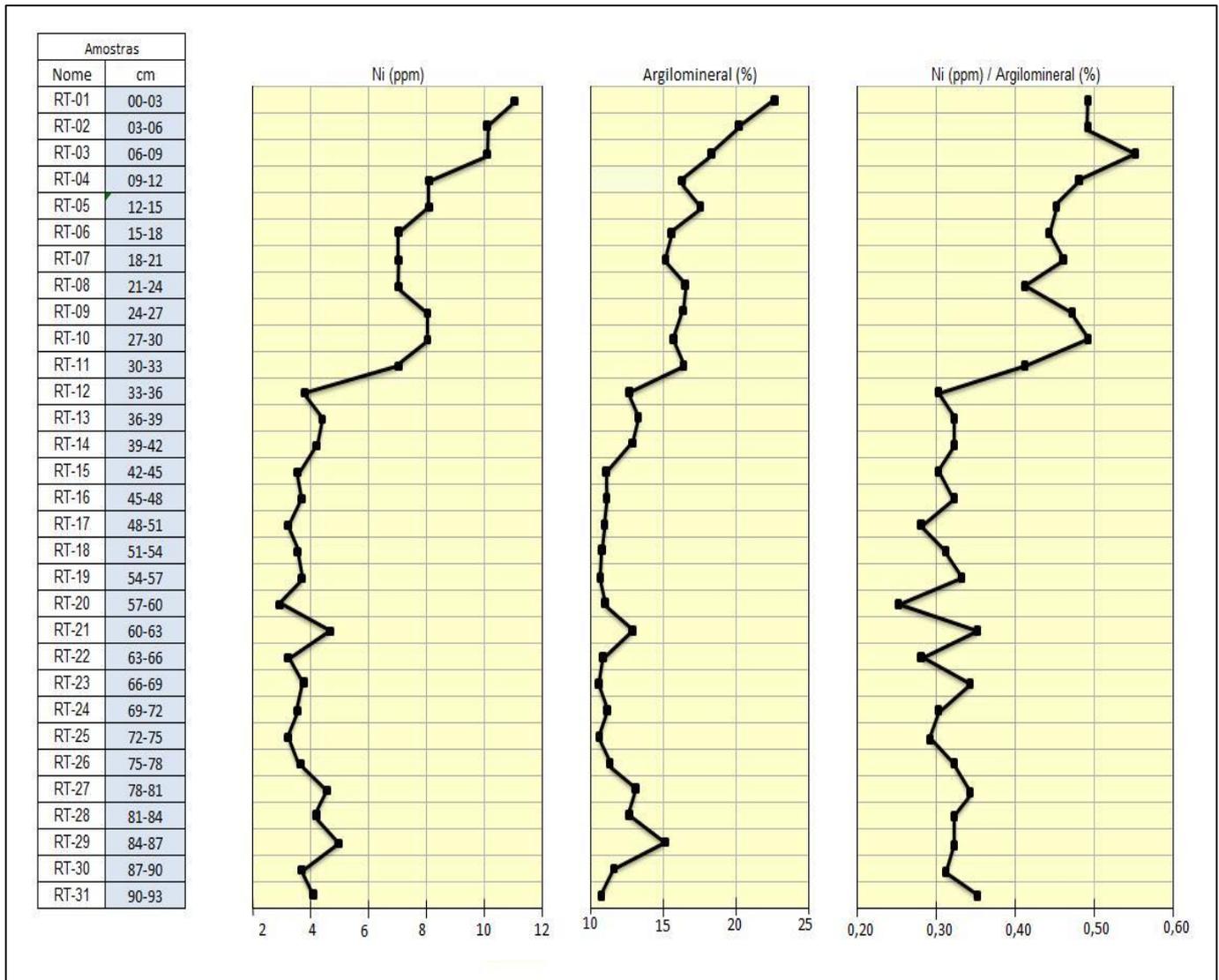


Figura 25: Gráficos comparativos entre as variações dos teores em Ni (ppm) ST, fração argilomineral (% em ST), e equalização dos teores de Ni versus % argilominerais ST. Perfil de fundo RT, área do baixo estuário do rio Timbó, PE.

Com efeito, este MP é utilizado em ligas metalúrgicas como agente antioxidante, na confecção de pilhas e em artefatos metálicos diversos. Suas boas correlações com Fe_2O_3 = hematita ($R= 0.96$), com o Pb ($R = 0.95$) e com o Zn ($R = 0.94$) nos ST do perfil reforçam a hipótese de que parte dos aportes deste MP deve estar vinculada a RSUs insuficientemente tratados.

Comprovadamente, mesmo em aterros sanitários controlados, os teores em MP em lodos de sedimentação podem ser francamente elevados, a tal ponto que se torna não recomendável seu descarte em solos ou ambientes

aquáticos. Em lodos de sedimentação da Unidade de Tratamento de Percolados do Aterro Sanitário da Muribeca, por exemplo, Ramos (2008) detectou teores em Ni variando de 19 a 55 ppm, ou seja, 60-180x o padrão litogênico para folhelhos de Turekian & Wedepohl (1961), chegando inclusive a ultrapassar o limiar do ERM da USEPA.

4.4. AVALIAÇÃO DO STATUS TRÓFICO

Para avaliação do *status* de comprometimento ambiental do estuário do rio Timbó, considerando-se um perfil de fundo situado em compartimento proximal da sua embocadura (distante 3 km), são alinhadas algumas das espécies químicas de maior impacto, todas responsáveis por indesejáveis consequências patogênicas: Hg, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Seguindo-se a referência do Protocolo de Thomas+ (THOMAS, 1987), muito recomendado em razão de seus rigorosos padrões de proteção ambiental (Tabela 05), o *status* ambiental do rio Timbó pode ser considerado como não poluído para a maior parte dos MP abaixo listados, exceto cromo.

Tabela 05: Protocolo de Thomas (1987): parâmetros de grau de poluição dos sedimentos conforme concentração de MP (ppm). Comparação com os sedimentos do compartimento estuarino proximal (3 km) da embocadura do rio Timbó-PE.

Metal (ppm)				Rio Timbó
	NÃO POLUÍDO	MODERADAMENTE POLUÍDO	ALTAMENTE POLUÍDO	(compartimento próximo à foz)
Cd	----	-----	6	< 0,5
Cr	< 25	25 . 50	> 50	24 . 49
Cu	< 25	25 . 70	> 70	4 . 6
Hg	< 300 ppb	Nd	nd	20 . 58 (ppb)
Ni	< 20	20 . 50	> 50	7 . 11
Pb	< 90	90 . 200	> 200	16 . 21
Zn	< 90	90 . 200	> 200	29 . 40

O *status* ambiental do compartimento de baixo estuário do rio Timbó, comparado com outros estuários e sistemas lacustres brasileiros (Tabela 06),

conforme critérios de avaliação sugeridos por Förster & Wittmann (1983), ressaltam ainda outras evidências:

Tabela 06: Concentrações (ppm) de algumas MP em sedimentos de diferentes regiões estuarinas/lacustres do Brasil.

LOCALIZAÇÃO / REFERÊNCIA	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
Estuário rio Sergipe, SE Passos (2005)	0,07 ó 0,46	3,52 ó 74,68	4,92 ó 32,7	0,3 ó 28,21	8,14 ó 31,12	7,42 ó 89,71
Lagoa dos Patos, RS Braisch <i>et al.</i> (1998)	0,1 ó 20	8 ó 3370	0,8 ó 20	Nd	8 ó 267	20 ó 241
Sistema estuarino, Ilha Vitória, ES. Jesus <i>et al.</i> (2004)	Nd	35 ó 280	5 ó 660	6 ó 245	5 ó 292	27 ó 812
Baía de Sepetiba, RJ Lacerda <i>et al.</i> (1987) Marins <i>et al.</i> (1998)	0,017 - 0,16	23,9 ó 121	2,1 ó 166	Nd	6,5 ó 85,7	18,1 ó 795
Estuário do rio Manguaba, AL Lima (2007)	< 0,5	21 ó 51	8 ó 14	6 ó 13	20 ó 30	31 ó 65
Estuário rio Timbó, PE (este estudo)	< 0,5	24- 49	4 ó 6	7 ó 11	16 ó 21	29 - 40
Estuários não impactados. Förster & Wittmann (1983)	0,2	0,3	0,2	0,2 ó 0,5	7,4 ó 53,8	47 ó 50

De uma forma geral, os sistemas estuarinos nordestinos apresentam amplitudes mais baixas de contaminação por poluentes metálicos que seus equivalentes da região centro-sul do Brasil, mais desenvolvida do ponto de vista industrial. Os sistemas estuarinos e lacustres brasileiros reportados (Tabela 06) estão quase todos comprometidos por contaminações expressivas de Cr, Ni e inclusive Cu.

Todas estas indicações envolvendo concentrações de MP ou outras espécies químicas complexadas, no caso do perfil RT, necessitariam, contudo, de serem ponderadas. A razão desta assertiva está centrada no fato que se

tem como evidência que todos os sistemas de avaliação do *status* trófico geoquímico a partir de sedimentos estão baseados em pelitos orgânicos. Isto significa que os padrões referenciais consideram sedimentos cujo somatório de frações complexantes majoritárias (argilominerais e MO) representa pelo menos 50% do ST e, frequentemente, algo em torno de 2/3 desta composição.

O fato da localização do perfil RT no compartimento proximal da embocadura fluvial favorece uma expressiva presença de fração carbonática, que é quase exclusivamente alóctone, marinha, representada por microfósseis de exoesqueletos em calcita/aragonita. Estes organismos ingressam no domínio estuarino, em suspensão nas águas marinhas de maré alta e, submetidos a choque ambiental desfavorável à sua sobrevivência, são dizimados, sedimentando-se no assoalho estuarino. Se considerarmos as composições ST dos sedimentos estuarinos, neste compartimento do perfil estudado, podemos constatar que aproximadamente 50% são ocupados pela fração carbonática, com escassa capacidade de complexação de espécies químicas em estado iônico. Na verdade, se considerarmos MO e argilominerais como principais frações complexantes, todo o perfil RT, de uma forma geral, possui apenas cerca de 25% de frações complexantes estando, pois, todos os seus teores de espécies químicas patogênicas algo subestimados.

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, o comportamento dos principais MP e semi-metals (As) em registros de ST estuarinos do rio Timbó mostra um painel de flagrantes diferenças, ao longo de um tempo histórico desde o século XIX ao presente (Tabela 07). Estas diferenças resultam, sobretudo, de forças distintas, ancoradas na forma como se desenvolveu o uso da terra na região, e na própria história da evolução industrial da Humanidade.

Apesar das frações complexantes constituírem geralmente apenas cerca de 25% em ST, no perfil estudado, os registros dos principais eventos históricos deixaram ainda discerníveis seus marcos geoquímicos. No caso em estudo, é importante ressaltar que a bacia hidrográfica já era principalmente ocupada por cultivos de cana-de-açúcar antes do século XIX; que sua densidade demográfica, relativamente rarefeita ao longo do período de Brasil

colônia, cresce rapidamente desde as primeiras décadas do século XX, assumindo um caráter algo exponencial a partir dos anos 70 do mesmo século. Também importante ressaltar que os cultivos de cana de açúcar eram conduzidos por práticas coloniais até a transição entre os séculos XIX-XX, quando uma significativa erradicação da Floresta Equatorial Atlântica cedeu lugar à nova expansão agrícola, agora sobre chãs e terrenos não inundáveis.

Tabela 07: Valores comparativos de concentrações médias em MP, As e P₂O₅ nos sedimentos do perfil de fundo RT, comparados com dados ERL da USEPA.

Datas	Pré-Séc. XX é 1800 ó 1899		Séc. XX e XXI é 1900 - 2010		Últimos 50 anos é 1960 ó 2010		USEPA (ERL)
Amostras	RT 21 a 31		RT ó 01 a RT 20		RT ó 01 a 08		
População	2.000 (*)		48.103 (1950)		165.743 (1980)		
	Média ponderada**		Média ponderada**		Média ponderada**		
Hg (ppb)	30,5	61	47	94	53,5	107	150
As	9	18	10	20	10,9	21,8	8,2
Pb	6,4	12,8	3,4	26,8	17,8	35,6	47
Cr	28,9	57,8	32,7	65,4	36	72	81
Cu	3,5	7	4,5	9	4,5	9	34
Ni	3,9	7,8	6,2	12,4	8,5	17	21
Zn	13	26	26,8	53,6	35,8	71,6	150
Co	1,5	3	2,7	5,4	3,6	7,2	-
P (P ₂ O ₅)	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	-

(*) Estimativa, conforme dados de Costa (1981).

(**) Teor duplicado, considerando uma fração complexante de 50% dos ST

As diferenças de conteúdo em MP são conspícuas para Hg-Pb-Ni-Zn-Co quando comparamos suas concentrações médias em ST pré-século XX em relação àquelas contemporâneas, particularmente quando considerados os últimos 60 anos. Para estes MP, os respectivos aumentos médios de concentração, no século XX, vão desde mais de 50% a mais de 100%, embora que, na maior parte dos casos, tais concentrações ainda permaneçam contidas abaixo do nível de tolerância ERL da USEPA. Se levarmos em consideração uma correção na avaliação, ponderando-se estes valores médios para uma equivalência de 50% em frações complexantes nos ST, ainda assim as concentrações médias da maioria destes MP, com certa reserva para o caso do níquel, ficariam confortavelmente abaixo do nível ERL da USEPA.

Outros MP mostram, certamente, um aumento bem definido em seus teores médios ST, tais como Cu-Cr. No caso do cromo, contudo, uma sinalização de precaução torna-se válida. Considerando-se um valor ponderado para 50% em frações complexantes ST, os valores médios deste MP ficam próximos do limiar ERL. Todavia, se consideramos os níveis do Protocolo de Thomas (rever tabela 5), o caso do cromo já constitui um comprometimento comprovado de poluição, no rio Timbó.

O fósforo revela um aumento bem definido apenas a partir dos anos 60 do século XX (Figura 26), como resultado da influência nas práticas regionais de agricultura após a descoberta de jazimentos de fosfato (fosforito Olinda) em 1949, na costa norte de Pernambuco. A partir dos anos 50, porém de forma descontínua, incrementa-se na região um sistemático emprego de concentrados de fosfato *in natura*, como nova prática agrícola. A agricultura de grande escala, com fertilizantes, se incorporou mesmo quando as atividades mineiras nestes fosforitos cessaram, passando-se a utilizar fosfatos solúveis industrializados, provenientes do sul do Brasil.

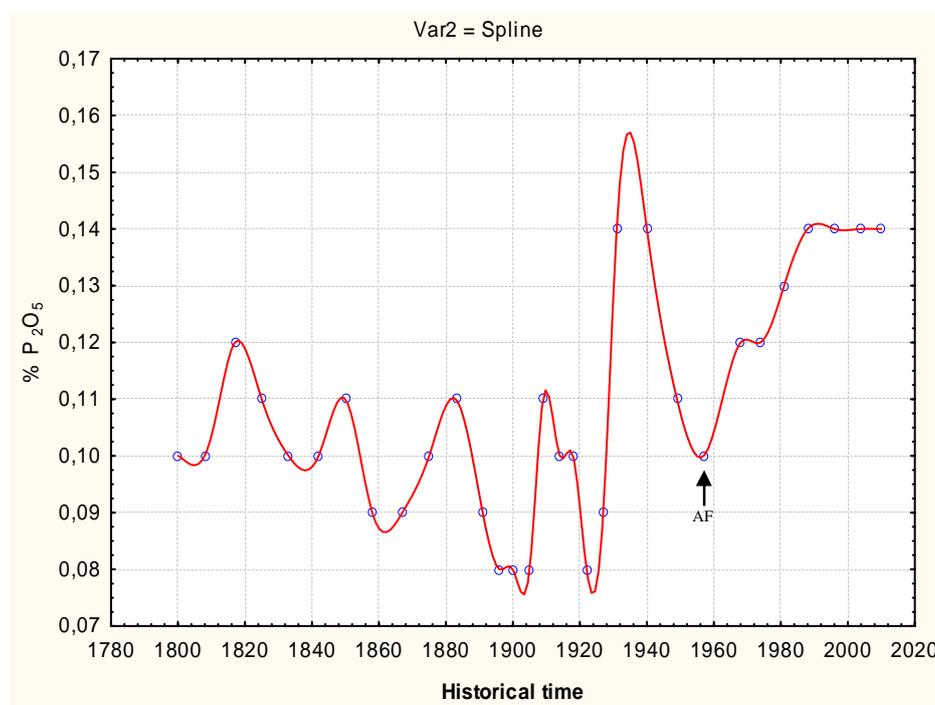


Figura 26: Variação Histórica de P₂O₅ em sedimentos do perfil RT.

4.5. MARCADORES GEOQUÍMICOS E FORÇANTES AMBIENTAIS

Ao longo do perfil podem ser destacados marcadores geoquímicos, desde a base do século XIX até o presente, cujo alcance se pode pressupor afetando regionalmente bacias hidrográficas costeiras do litoral norte do estado de Pernambuco. Em quase sua totalidade estes marcadores são de causas antrópicas e, em princípio, irreversíveis quando se iniciam, sendo caracterizados por bruscas mudanças nos valores *background* da espécie considerada, ou por ascensão bem definida destes valores ao longo de décadas (Figura 27). Nestes casos, tais marcadores resultam de mudanças importantes no desenvolvimento tecnológico humano que, em consequência, desembocam em práticas ou modificações não negligenciáveis nos hábitos de vida e nas formas de uso da terra. Adicionalmente, se pode constatar que, de uma forma geral, não se vislumbram causas litogênicas afetando o *status quo* da bacia hidrográfica do rio Timbó, parecendo apenas evidente a caracterização geogênica da grande explosão do Krakatoa, em 1883, cuja amplitude teria afetado todo o planeta, provocando distúrbios climáticos durante alguns anos.

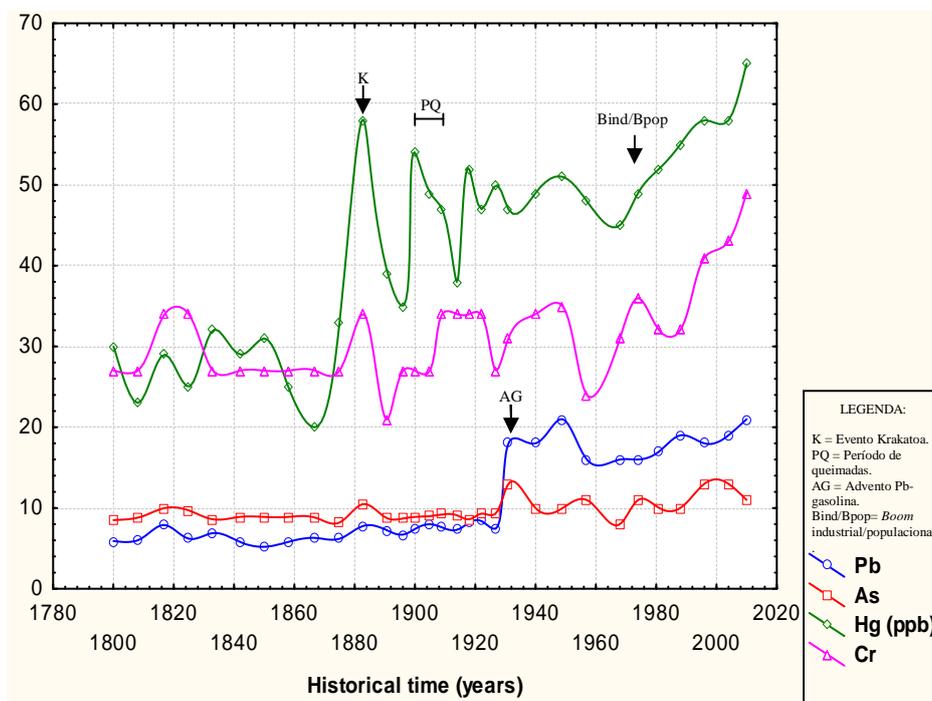


Figura 27: Variações históricas dos teores em Pb-As-Cr (ppm) e Hg (ppb) em sedimentos do perfil RT.

Em particular, o As constitui um caso *sui generis*, porque com apenas cerca de 25% em frações complexantes nos ST, pode-se constatar que os sedimentos estuarinos já estavam contaminados neste metaloide desde o século XIX, quando suas concentrações já atravessavam os atuais limites ERL da USEPA. Os fatores responsáveis por esta contaminação não apenas são antigos como atravessaram os séculos até a atualidade, sem grandes mudanças no teor médio, apenas com discreto aumento mais discernível desde a segunda metade do século XX. Davis *et al.* (2003) enfatizam que o As apresenta uma concentração média de 1,5 ppm na crosta terrestre, e de 6,23 ppm para sedimentos estuarinos, aumento este que resulta da tendência de complexação deste metaloide quando em ambientes alcalinos, sublinhando nestes casos o seu caráter conservativo em domínios estuarinos.

Da base para o topo, período que cobre historicamente desde o início do século XIX ao presente, podem ser destacados os seguintes marcadores geoquímicos:

- Evento Krakatoa (1883) --- %+

A explosão do Krakatoa é considerada uma das mais importantes em toda história recente da Terra, cujo registro geoquímico está bem documentado por Schuster *et al.* (2002) a partir de amostragens de gelo, obtidas por perfurações realizadas em geleira do Wyoming (USA). Resultados idênticos foram precedentemente assinalados por Cole-Dai (2000) também em amostragem de gelo proveniente de sondagens realizadas em geleiras da Antártica. Em ambos os casos, o principal rastreador geoquímico foi o mercúrio (Hg), presente em cinzas vulcânicas na alta atmosfera como resultado de erupções catastróficas, alcançando territórios muito longínquos de seus focos de origem e terminando por se sedimentar preservadamente durante nevascas sobre geleiras. Sua associação com anomalias de Pb-As-Cr são indicativas de lavas de caráter granítico, viscosas e, em consequência, geradoras de vulcanismo explosivo.

- Período de devastação florestal e grandes queimadas --- %BQ+

Transição entre os séculos XIX/XX com prolongado período (15 a 20 anos) caracterizado por grandes erradicações de cobertura de Mata Atlântica e queimadas de seus excedentes. É geoquimicamente caracterizado por anomalias regionais relativamente circunscritas em Hg, aumento nas taxas de sedimentação em estuários, e aumento da fração quartzo nos ST.

- Advento do desenvolvimento vertiginoso de motores a explosão movidos a derivados de petróleo, sobretudo gasolina com aditivo de tetraetila de Pb -- AG.

Ocorre na transição entre as décadas de 20/30 do século XX, com marco caracterizado pela duplicação do *background* antecedente em Pb. Também é consequência do rápido aumento da frota nacional de veículos e mecanização das lavouras, demandando uma utilização correspondentemente crescente de combustíveis. Marco geoquímico possivelmente muito representativo em bacias hidrográficas regionais, englobando aglomerados urbanos com alta densidade demográfica.

- Advento da agricultura com fertilizantes industriais --- AF.

Este marcador deve ser considerado geograficamente descontínuo, podendo balizar os anos 1958-1960 (rever figura 27) nas áreas onde o uso da terra na bacia hidrográfica compreende domínios de agricultura extensiva (cana-de-açúcar) e onde as práticas modernas de agricultura, à época, foram efetivamente implantadas.

- Início do *boom* industrial e *boom* populacional na região litorânea norte do estado de Pernambuco --- %Marco Bind/Bpop+

Resulta de consequências associadas à instalação de parque industrial e rápido aumento populacional, combinando efeitos antrópicos urbanos e industriais, conforme mapa atual de ocupação humana, que permite evidenciar o nível de ocupação no entorno do rio Timbó na Figura 28, tendo como resultando o crescimento de teores de vários MP: Hg, Cr, Pb, Ni, etc. (rever Figura 26).

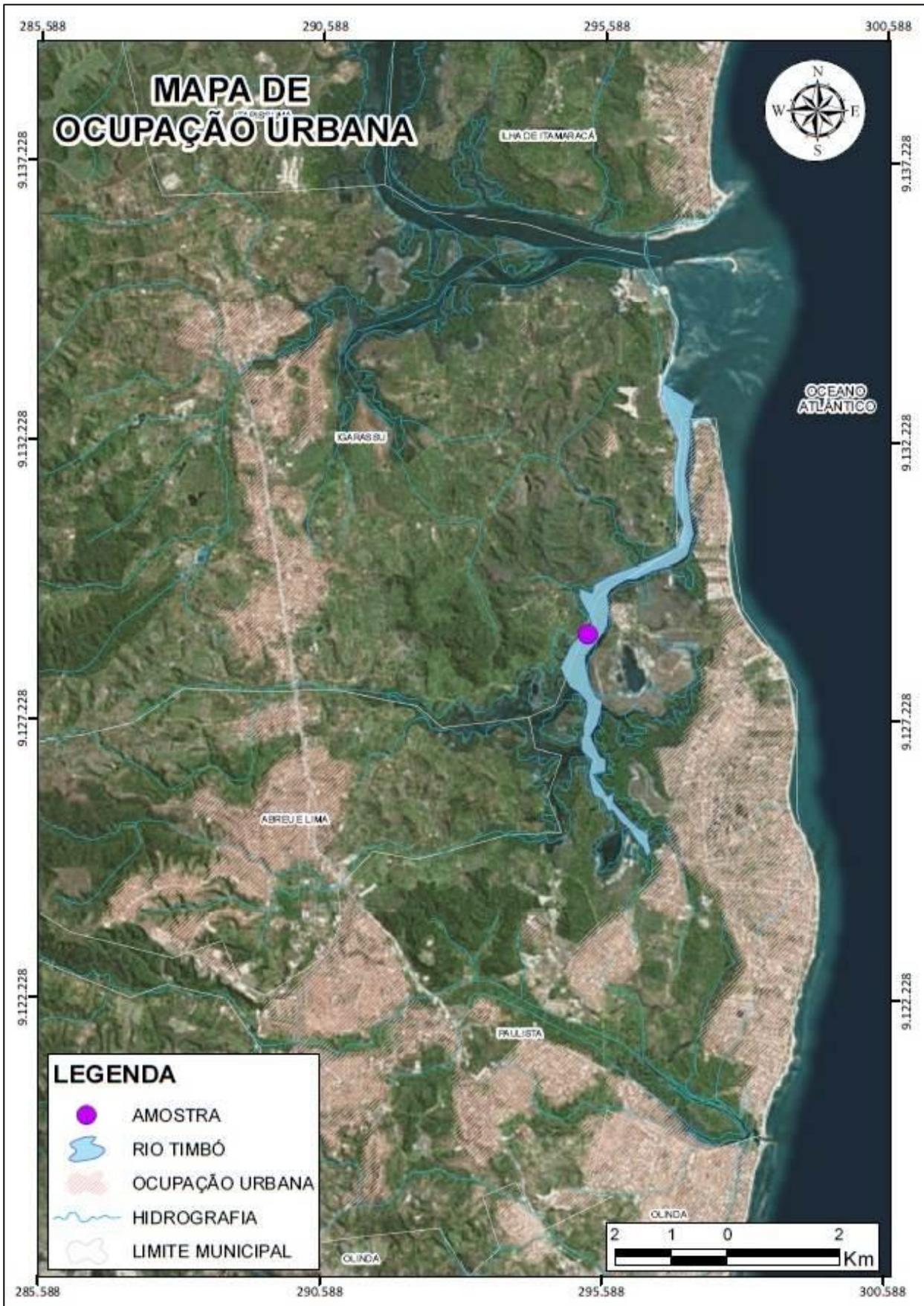


Figura 28: Mapa de ocupação humana.

O aumento destes teores segue habitualmente um comportamento regressivo de 1º grau, com fatores de correlação $R > 0,85$ considerando-se cada MP em relação à variável tempo histórico. Nos casos estudados, o marco indicativo $\%B_{ind}/B_{pop}$ se situa no interior do período 1968/1972.

No caso do Hg (Figura 29) observa-se um crescimento de pelo menos 35% nos seus teores, no intervalo de tempo entre 1968 e 2012 (42 anos). Considerando-se sua regressão linear, cuja confiabilidade pode ser estimada como superior a 95%, o estuário deverá registrar 75 ppb em seus sedimentos de fundo em 2038, ou seja, nos próximos 24 anos. Tendo em vista a capacidade de complexação das frações minerais este valor deverá atingir um teor ponderado de 150 ppb, na altura da sondagem RT (3 km da embocadura do rio Timbó), passando a superar o limiar crítico do índice ERL da USEPA.

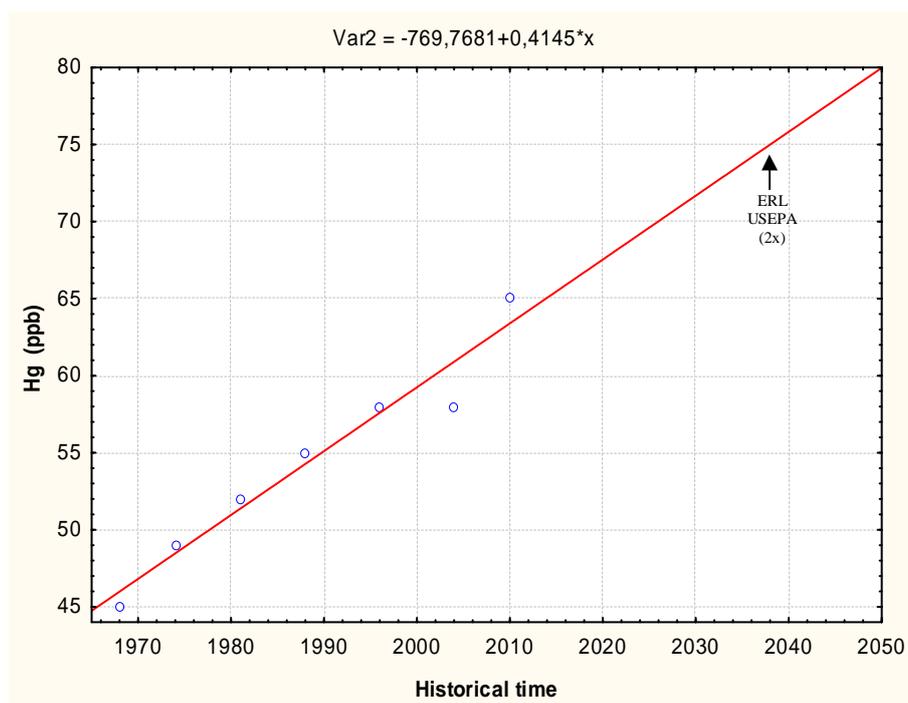


Figura 29: Variação histórica dos teores de Hg (ppb) nos sedimentos do perfil RT.

No caso do cromo (Figura 30), observa-se um crescimento de 44% em seus teores, desde 1968 a 2010 (período de 42 anos). Considerando-se sua regressão linear, cuja confiabilidade pode ser estimada como superior a 85%, o estuário deverá registrar 55 ppm em seus sedimentos de fundo em 2035, ou seja, nos próximos 21 anos. Tendo em vista a capacidade de complexação dos sedimentos nesta proximidade da embocadura do rio Timbó, o valor ponderado atingirá 110 ppm, ultrapassando em muito o limiar crítico ERL da USEPA.

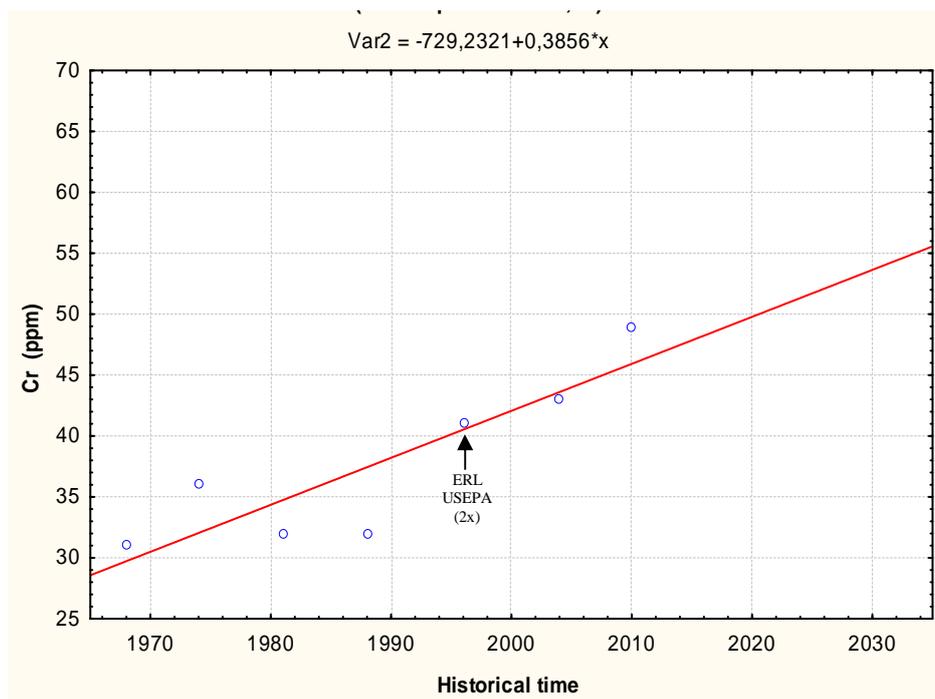


Figura 30: Variação histórica dos teores de Cromo nos sedimentos do perfil RT.

Na realidade, se consideramos valores ponderados de Cr, o ambiente sedimentar estuarino já vem comprometido com relação a este MP, desde a década de 90 do século passado, mesmo em se considerando os teores absolutos observados em seus sedimentos da época (> 40 ppm), quando estes são cotejados em relação aos referenciais do Protocolo de Thomas (moderadamente poluído: 25 a 50 ppm). Igualmente, os valores de teor ponderado de cromo nos reportam à mesma década de 90, considerando-se padrões da USEPA. Entretanto, dentro deste mesmo critério, os sedimentos estuarinos deste baixo estuário do rio Timbó terão atingido algo em torno de 110 ppm em cromo, o que o situa, dentro dos conceitos do Protocolo de Thomas, como um ambiente altamente poluído neste MP.

CAPÍTULO 5 É CONCLUSÕES

Perfis estuarinos apresentam composições ST dependentes do compartimento onde a amostragem foi efetuada. Nos casos vicinais à embocadura fluvial, ou baixo estuário, a maior probabilidade envolve uma composição ST como fração dominante carbonática (40 a 55%). Esta fração é habitualmente composta de exoesqueletos de microfósseis, fragmentos diversos de moluscos, equinoides, além de outros organismos, carregados em suspensão por águas marinhas de preamar para o interior do estuário. Assim sendo, além de alóctone, ela possui muito baixa a nenhuma probabilidade de complexação de MP/metaloídes provenientes de influxos de águas continentais.

Nestes mesmos compartimentos estuarinos a participação de MO nos ST costuma ser inferior a 10%. Nestas condições, deduzida a fração de quartzo detrítico, os ST frequentemente incluem apenas 20 a 30% em frações complexantes, podendo não ser adequadamente representativos para avaliação da evolução do *status* geoquímico do estuário ao longo do tempo, em razão, principalmente, da subestimação das concentrações em espécies químicas patogênicas. O óbice pode ser contornado, considerando-se valores ponderados duplos, a partir do fato que o percentual de frações complexantes em sedimentos utilizados para definição dos padrões internacionais varia entre 50 a 70%

Mesmo diante do óbice de pequena fração complexante, é possível evidenciar diferentes intensidades de comprometimento ambiental separando-se as características da sedimentação do século XIX daquelas transcorridas ao longo do século XX. Para boa parte dos MP, tais como: Hg-Pb-Ni-Zn-Co, os teores médios aumentam de 50% a mais de 100%, no século XX. Aumentos médios mais discretos (10 a 30%) foram constatados para Cu e Cr. O arsênio revela um comportamento *sui generis*, com aumento de concentração média pouco crescente desde o século XIX e ao longo do século XX, mas com valores reconhecidamente comprometedores durante todo este período, ultrapassando o limite ERL-USEPA. Considerando-se também os critérios do

Protocolo de Thomas, o rio Timbó está poluído em cromo desde os anos 90 do século XX.

O estudo do perfil permitiu estabelecer, desde primórdios do século XIX, os seguintes marcos químioestratigráficos/sedimentológicos e suas origens, considerando a análise da base para o topo:

“ Século XIX (RT-31 a RT-21): Sedimentação contendo concentrações baixas em MP, com valores pouco variáveis e com pequenos desvios-padrão ao longo do século. Padrões em MP (Hg, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Co) distanciados dos respectivos níveis de tolerância atuais (ERL) da USEPA, com exceção do metaloide As, que desde primórdios do século XIX já eram anômalos. Taxa média de sedimentação presumida em 3,6 mm/ano. Presença de dois eventos de natureza geogênica com anomalias associadas: Hg-As-Ni-Pb-Cr-S em RT-29 e RT-21, não explicáveis como de origem antrópica. Notadamente no caso de RT-21 pode-se considerar este marco geoquímico como feito Krakatoa.

“ Transição entre os séculos XIX-XX (primeira década do século XX; posição estimada em RT-18): aumento da fração quartzo em ST, acompanhada de valores anômalos em Zr-Hf. Forte aumento nas taxas de sedimentação, com média presumível de 6,7 mm/ano. Período de distúrbio ambiental que dura cerca de 20 anos (RT-20 a RT-12) para restabelecer novo equilíbrio. Novas condições de taxa de sedimentação média linear em 3,9 mm/ano, marcada por forte redução da fração quartzo ST em favor do aumento da fração argilomineral nos ST (RT-11).

“ Advento dos motores a combustão interna, com multiplicação de veículos automotores e combustíveis com aditivação de tetraetila de chumbo: RT-11, intensificada a partir da década de 30. Aumento marcado nos teores e disponibilidade de Pb-Ni.

“ Advento da prática de uso fertilizantes fosfáticos em agricultura extensiva, até os dias atuais, incentivada pela descoberta de jazimentos do

fosforito de Olinda. Crescimento ascendente bem definido a partir do início dos anos 60 do século XX (RT 07).

Os resultados aqui expressos demonstram que o baixo curso do rio Timbó não cabe na definição de um ambiente de bom *status* trófico, quando se evidencia que o sistema está confirmadamente poluído de longas datas em Arsênio (desde pelo menos o início do século XIX) e em Cromo (desde a década de 90 do século passado). Em pouco mais de duas décadas, também estará comprometido em Mercúrio. As causas, sintomaticamente, parecem essencialmente antrópicas:

a) a prática colonial de queima do canavial antes de se iniciar as colheitas de cana-de-açúcar, vetorizando as contaminações em As;

b) a industrialização e o forte aumento populacional, seguido de inevitável aumento do consumismo, a partir dos anos 70 vetorizando, por sua vez, as contaminações em Cr.

c) o aumento dos teores em Hg parecem ultrapassar em muito os aumentos registrados deste MP na atmosfera nas últimas décadas, e que, de toda forma, a literatura vem imputando como essencialmente dominado por causas antrópicas. Aqui se coloca a suspeição de influxos de Hg originados pela produção de soda cáustica no rio Botafogo (bacia hidrográfica próxima), iniciada nos anos 60, como atingindo a plataforma rasa, podendo retornar como refluxos de marés em todos os sistemas estuarinos do litoral adjacente.

Desta forma, as causas assim como as soluções dependeram, e dependerão essencialmente, da gestão desta bacia hidrográfica e são, portanto, atores antrópicos que estão na raiz e na solução dos seus problemas ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOABER A.N., 1970. Províncias geológicas e domínios morfoclimáticos no Brasil. *Geomorfologia*, **20**: 1-26.
- ALDRICH J., 1995. Correlations genuine and spurious in Pearson and Yule. *Statistical Sci.*, **10(4)**: 364-376.
- ALTSCHULER Z.S., 1980. The geochemistry of trace elements in marine phosphorites. Part 1. Characteristic abundances and enrichment. *In: Marine Phosphorites; I.K. Bentor and Scripps Institution of Oceanography (Eds.). Tulsa, Soc. Econ. Paleont. Mineral.- SEPM, Spec. Publ. 29*: 19-29.
- ANDRADE M.C., 1987. Formação da aglomeração recifense. *In: Estudos Nordestinos sobre crescimento urbano; L. Jatobá (Ed.). Recife, Ed. Massangana*, p. 257-291.
- ANDRADE M.C., 1989. História das usinas de açúcar de Pernambuco. Recife. *Ed. Massangana*. 79 p.
- ANDREWS J.E., BRIMBLECOMBE P., JICKELLS T.D. & LISS P.S., 1996. A Introduction to Environmental Chemistry. London, *Blackwell Sci. Publ.*, 198 p.
- AZEVEDO A.C., DALMOLIN R.S.D. & ARAÚJO PEDRON F., 2004 Solos e Ambiente. Santa Maria, *Univ. Santa Maria, I Fórum*, 167 p.
- BARBOSA J.A., SOUZA E.M., LIMA FILHO M.F., NEUMANN V.H., 2003. A estratigrafia da Bacia Paraíba: uma reconsideração. Recife, *Estudos Geológicos*, **13**: 89-108.
- BARBOSA J.A., 2004. Evolução da Bacia da Paraíba durante o Maastrichtiano-Paleoceno: formações Gramame e Maria Farinha, NE do Brasil. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Dissertação de Mestrado, 230 p.
- BARBOSA J.A., LIMA FILHO M., 2005. Os domínios da bacia Paraíba. Salvador. *In 3º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás . IBP*, p. 1-6.
- BARRA C.M., SANTELLI R.E., ABRÃO J.J., 2000. Arsenic Speciation: A Review. *Química Nova*, **23**: 57-59.

- BITTENCOURT A.C.S.P., MARTINS V.B., FLEXOR J.M., 1979. Quaternary Marine Formations of the Coast of the State of Bahia (Brazil). São Paulo, *Atas do Simpósio Internacional sobre a Evolução Costeira no Quaternário*, p. 232-253.
- BOWEN H.J.M., 1979. Environmental Chemistry of the Elements. London, *Academic Press*, 273 p.
- BRAITSCH O., 1971. Salt deposits: their origin and composition. Berlin, *Springer Verlag*, 272 p.
- CAMERON W.M. & PRITCHARD D.W., (1963). Estuaries. In M.N. Hill (ed.): The Sea (vol. 12). New York, *Wiley & Sons*, p. 306-324.
- CARVALHO J.A.R., 2003. Caracterização da Tipologia Paisagística da Faixa Litorânea Sul do Município de Olinda . PE. Fortaleza, *I Seminário Intercontinental de Geociências*, p. 228-236.
- CARVALHO J.A.R., 2009. Comportamento geoquímico sedimentar em perfil de fundo estuarino do rio Timbó, Município do Paulista (Pernambuco . NE do Brasil). Recife, *UFPE/PPGEOC*, Dissertação de Mestrado, 70 p.
- COLE-DAI J., MOSLEY-THOMPSON E., WIGHT S.P., LONNIE G., 2000. A 4.100-year record of explosive volcanism from an East Antarctic ice core. *Journ. Geoph. Research*, **105**: 431-441.
- COSTA E.M., 1981. Expansão Urbana e organização espacial . uma área litorânea da RMR. Recife, *UFPE/Departamento de Ciências Geográficas*, Dissertação de Mestrado, 113 p.
- COSTA K.M.P. & MACEDO S.J., 1989. Estudo Hidrológico do Rio Timbó. Recife, UFPE/ Dep. Ocean., *Trabalhos Oceanográficos*, **20**: 7-34
- CPRH, 2003. Diagnóstico Sócio-ambiental do Litoral Norte de Pernambuco. Recife, CPRH, 214 pp. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/ctudo-secoes-sub.aspx?idconteudo=366&idsecao=202>. Acesso em: 04 de dezembro 2008.
- CPRM, 2003. Sistemas de informações geoambientais da região metropolitana do Recife. Recife, CPRM, P.A. Pfaltzgraff (Coord.), 119 p. (em CD).
- DAMATTO S.R., 2010. Radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th , elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimento da Baixada Santista para avaliação de áreas impactadas. São Paulo, USP/. *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, Tese de Doutorado, 254 p.

- DAMATTO S.R., CARVALHO J.A.R., FÁVARO D.I.T., MENOR E.A., 2013. Caracterização química elementar e datação do sedimento estuarino do rio Timbó . PE. Diamantina, *SBGq, In: XIV Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 4 p.
- DAVIS A.M., HOLLAND H.D., TUREKIAN K.K., 2003. *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam, *Pergamon Press*, 5155 p.
- DOMINGUES J.M.L., BITTENCOURT A.C.S.P., MARTINS L., 1983. O papel da deriva litorânea de sedimentos arenosos na construção das planícies costeiras associadas às desembocaduras dos rios São Francisco (SE-AL), Jequitinhonha (BA), Doce (ES) e Paraíba do Sul (RJ). *Rev. Brasil. Geol.*, **11**:227-237.
- FERNANDES J.D., 2006. Adsorção e mobilidade de chumbo em solos, influenciadas pela adição de composto orgânico e carbonato de cálcio. Areia, *UFPB/CCA*, Dissertação de Mestrado, 57 p.
- FIDEM. FUNDAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE. 1987. Proteção de Áreas Estuarinas de Pernambuco. Recife. (Série Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente), 78 p.
- FIGUEIREDO J.A., MENOR E.A., NORIEGA C.E.D., BRANCO E.S., MONTES M.J.F., 2007. Evolução físico-química de águas do estuário do rio Timbó: um caso de reavaliação ambiental (1984-2003). Recife, *Estudos Geol.*, **17(1)**: 85-104.
- FÖRSTNER U. & WITTMANN G.T.W., 1983. *Metal pollution in the aquatic environments*. Berlin, *Springer Verlag*, 486 p.
- HOPKINSON C.S. & VALLINO J.J., 1995. The relationships among manç activitiein watersheds and estuaries: a model of runoff effects on patterns of estuarine community metabolism. *Estuaries*, **18**: 598-621.
- HU J., PENG P., JIA G., MAI B., ZHANG G., 2006. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China. *Marine Chemistry*, **98**: 274- 285.
- IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2012. Taxa da população absoluta do município do Paulista-PE. *Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística*. Disponível em <<http://www.sidra.ibge.gov.br>> Acesso em: 30/09/09.

- ITEP, ASSOCIAÇÃO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE PERNAMBUCO .
ITEP-OS. 2008. Classificação climática da Região Metropolitana do Recife. Laboratório de Meteorologia do ITEP . LAMEPE. Disponível em: <<http://www.itep.br/index.php/2011-07-21-19-49-42/ugeo-nidade/unidade-de-monitoramento-da-rede-hidrometeorologica-umr-hidromet>>. Acesso em: 19/07/13.
- JESUS H.C., COSTA E.A., MENDONÇA A.S.F., ZANDONADE E., 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, **27**:378-386.
- LACERDA L.D., PFEIFFER W.C., FISZMAN M., 1987. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba Bay, S.E. Brazil. *Sci. Tot. Environ.* **65**:163-173.
- LACERDA L.D., BASTOS W.R., ALMEIDA M.D., 2012 The impacts of land use changes in the mercury flux in the Madeira River, Western Amazon. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **84 (1)**: 69-78.
- LIMA M.M.R.B.F., 2007. Diagnóstico da evolução de algumas espécies químicas e matéria orgânica, em perfil sedimentar holocênico no estuário do rio Manguaba, Estado de Alagoas. Recife, *UFPE/PPGEOC*, Dissertação de Mestrado, 54 p.
- LIMA, E.A.M., 2008. Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco. Recife, *UFPE/PPGEOC*, Tese de Doutorado, 172 p.
- LIMA FILHO M.F., BARBOSA J.A., NEUMANN V.H., SOUZA E.M., 2005. Evolução estrutural comparativa da Bacia de Pernambuco e da Bacia da Paraíba. Curitiba, *SBG*, In: Anais X Simp. Nac. Estudos tectônicos/IV Int. Symp. on tectonics, p. 45-47.
- LIU X., HUANG F., WANG P., 2008. Plumbum contamination detection model for agricultural soil using hyperspectral data. *Proceedings of the SPIE*, **7145**: 71450P-71450P-11.
- LONG E.R., MacDONALD D.D., SMITH S.L., CALDER F.D., 1995. Incidents of biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, **19**: 81-97.
- LUIZ-SILVA W., MATOS R.H.R., KRISTOCH G.C., MACHADO W., 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão. São Paulo. *Química Nova*, **29**: 256-263.

- MABESOONE J.M. & ALHEIROS M.M., 1988. Origem da Bacia Sedimentar Costeira Pernambuco-Paraíba. São Paulo, *Rev. Brasil. Geoc.*, **18(4)**: 476-482.
- MABESOONE J.M. & CASTRO C., 1975. Desenvolvimento Geomorfológico do Nordeste brasileiro. *Bol. Soc. Brasil. Geol.*, **3**: 5-36.
- MANSO V.A.V., LIMA FILHO A.T., MEDEIROS A.B., PEDROSA F.J., MARTINS, M.H.A., MENEZES M.O.B., CHAVES N.S., KATER K., COUTINHO P.N., LIRA A.R.A., OLIVEIRA L.A., 1992. Macrozoneamento costeiro do litoral de Pernambuco . Folha Itamaracá (SB-25-Y-C-VII). Recife, *LGGM-DEMI UFPE/CPRH*, Rel. Técnico, 45 p.
- MARINS R.V., LACERDA L.D., PARAQUETTI H.H.M., PAIVA E.C. & VILLAS BOAS R.C., 1998. Geochemistry os Mercury e sediments of a sub-tropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, South-eastern Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **61**: 57-64.
- MILLOT, G., 1971. Geology of Clays. Berlin, *Springer Verlag*, 388 p.
- MORAES A.S., BRUNO A.P.S., LIMA E.A.M., LIMA M.M., MIRANDA F.S.F., MENOR E.A., 2004. Geochemical modelling of the parameters in management of groundwater in Recife Plain, Brazil. *In: Book of Abstracts, 4th Intern. Symp. Environ. Geochem. in Trop. Countries, Búzios-RJ, 2004*, p. 357-358.
- MOSER R. N., 1993. A comparison of methods for the determination of the dating-dating-nuclides ^{210}Pb and ^{226}Ra . *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **173**: 283-292.
- MUEHE D., 2001. Critérios morfodinâmicos para o estabelecimento de limites de orla costeira para fins de gerenciamento. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, **2(1)**: 135-144.
- PASSOS E.A., 2005. Distribuição de Sulfeto volatilizado em meio ácido e metais pesados em sedimentos do estuário do Rio Sergipe. São Cristóvão, Univ. Fed. Sergipe, Núcleo Pós-Grad. Química, Dissertação de Mestrado. 141 p.
- PREVÔT L. & LUCAS J., 1980. Behavior of some trace elements in phosphatic sedimentary formations. *In: Marine Phosphorites; I.K. Bendor and Scripps Institution of Oceanography (Eds.)*. Tulsa, *Soc. Econ. Paleont. Mineral.- SEPM*, Spec. Publ. **29**: 31-38.

- QUINÁGLIA G.A., 2006. Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista. São Paulo, *USP/Instituto de Química*, Tese de Doutorado, 239 p.
- RAMOS J.B.E., 2008. Estudo da viabilidade técnica dos processos de georremediação e oxidação úmida para tratamento de percolados de aterros sanitários (chorume da ETP-Muribeca: um estudo de caso). Recife, *UFPE-PPGEOC*, Tese Doutorado, 138 p.
- ROSS J. L. S., 2009. Geografia do Brasil. São Paulo: *EDUSP*, 549 p. (6ª Ed.).
- SCHUSTER P.F., KRABBENHOFT D.P., NAFTZ D.L., DEWAYNE C.L., OLSON M.L., DEWILD J.F., SUSONG D.D., GREEN J.R., ABBOTT M.L. 2002. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 2303-2310.
- SIQUEIRA G.W., LIMA W.N., MENDES A.S., APRILE F.M., BRAGA E.S., MAHIQUES M.M., 2004. Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos. *Geochim. Brasiliensis*, **18**: 54-63.
- SOUZA W.F.L., KNOPPERS B., BALZER W. & LEIPE T., 2003. Geoquímica e fluxo de nutrientes: Ferro e manganês para a costa leste do Brasil. *SBGq, Geochim. Brasil.*, **17(2)**:130-144.
- THOMAS R.L., 1987. A Protocol for the selection of process-oriented remedial options to control in situ sediment contaminants. *Hidrobiologia*, **149**: 247-248.
- TUCKER M. & WRIGHT V.P., 1990. Carbonate Sedimentology. London, *Blackwell Sci. Publ.*, 421 p.
- TUREKIAN K.K. & WEDEPOHL K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth crust. New York, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **72(2)**: 175-192.
- VIEIRA G.S., 2010. Decadência e expansão no litoral norte de Olinda (1654 . 1710). Dissertação de Mestrado. Recife, *UFPE/Programa Pós-Graduação em Arqueologia*, 139 p.
- WARREN J.K., 1989. Evaporite sedimentology. New Jersey, *Prentice Hall*, 250 p.
- WEDEPOHL K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim. Acta*, **59(7)**: 1217-1232.

ANEXOS

Anexo 01 - Resultados dos cálculos estequiométricos para composição mineral de sedimentos do perfil RT a partir de análises laboratoriais realizadas no ActlabB (Ontario - Canadá).

Amostras	Quart	Clay	Hem	Calc	Hal	Rut	Apat	OM	Cr	As	Ba	Co
RT-01	25,7	22,5	2,5	40,2	2,4	0,4	0,3	5,7	49	11	453	4
RT-02	26,5	20,6	2,3	42,6	2,4	0,4	0,3	4,8	43	13	426	4
RT-03	26,5	18,1	2,2	44,7	2,6	0,3	0,3	5,1	41	13	423	4
RT-04	29,3	16,8	2,1	44,7	2,6	0,3	0,3	4,7	32	10	455	4
RT-05	29,7	17,8	1,9	44,5	2,4	0,3	0,3	3,7	32	10	467	3
RT-06	28,5	16	1,8	46,9	2,4	0,3	0,3	3,8	36	11	469	3
RT-07	29	15,3	1,7	47,3	2,4	0,3	0,3	3,6	31	8	471	4
RT-08	28,3	17,2	1,8	47,1	2,2	0,3	0,3	2,4	24	11	526	3
RT-09	27,3	17,1	1,8	45,1	2,8	0,3	0,3	5,4	35	10	465	4
RT-10	27,9	16,4	1,8	44,7	2,2	0,3	0,3	5,8	34	10	492	3
RT-11	26,5	17,1	1,8	45	2,7	0,3	0,3	6,4	31	13	502	4
RT-12	33,6	12,6	1,5	46,8	2,3	0,3	0,2	2,3	27	9,4	439	1,6
RT-13	32,6	13,4	1,6	45,8	2,6	0,3	0,2	3,2	34	9,3	413	2
RT-14	33,1	12,8	1,5	46	2,7	0,3	0,2	3,2	34	8,6	439	1,7
RT-15	34,3	11,7	1,4	45,1	2,6	0,3	0,2	2	34	9,1	438	1,7
RT-16	34	11,7	1,4	46,3	2,8	0,3	0,3	3,2	34	9,2	409	1,5
RT-17	34,2	11,6	1,4	45,1	2,7	0,3	0,2	4,4	27	9	403	1,6
RT-18	33,8	11,4	1,4	45,4	2,9	0,3	0,2	4,5	27	8,9	352	1,4
RT-19	32,1	11,3	1,4	48,2	2,9	0,3	0,2	3,7	27	8,7	385	1,1
RT-20	33,2	11,6	1,5	47,2	2,7	0,3	0,2	3,3	21	8,7	425	1,8
RT-21	30,2	13	1,6	46,9	2,7	0,3	0,3	4,8	34	10,5	429	1,9
RT-22	29	11,4	1,4	52,5	2,3	0,2	0,2	2,8	27	8,2	385	1,7
RT-23	28,9	11,1	1,3	53,4	2,2	0,2	0,2	2,5	27	8,8	392	1,1
RT-24	28,3	11,5	1,4	50,7	2,2	0,3	0,2	5,2	27	8,9	413	1,5
RT-25	27	11,1	1,3	54,3	1,9	0,2	0,3	3,7	27	8,9	390	1,2
RT-26	27,7	11,7	1,3	54,1	1,6	0,2	0,2	2,7	27	8,9	402	1,4
RT-27	25,5	13,3	1,5	53,9	1,6	0,3	0,2	3,2	27	8,6	434	1,9
RT-28	25,4	12,7	1,5	55	1,5	0,3	0,3	2,9	34	9,7	391	1,6
RT-29	22,5	15,1	1,7	54,8	1,8	0,3	0,3	3,3	34	10	365	1,7
RT-30	25,1	12	1,4	55,7	1,7	0,2	0,2	3,4	27	8,8	372	1,5
RT-31	24,1	11,3	1,4	56,8	2,1	0,2	0,2	3,8	27	8,5	398	1,3

Anexo 02 É Resumo dos resultados da composição mineral de sedimentos do perfil RT analisados no Actlab (Ontario - Canadá).

Amostras	Cs	Cu	Hf	Ni	Pb	Sr	Th	U	V	Zn	Zr	Y
RT-01	2,2	6	9	11	21	1476	7,8	3,2	39	39	349	19
RT-02	0,25	5	9,1	10	19	1564	8,1	4,6	35	39	392	16
RT-03	0,25	5	9	10	18	1669	6,9	2,4	34	39	350	18
RT-04	0,25	4	7,8	8	19	1716	6,9	2,6	27	40	320	14
RT-05	2,2	4	9	8	17	1747	6,3	2,4	27	35	364	15
RT-06	0,25	4	9	7	16	1773	7,4	4	27	35	375	20
RT-07	0,25	4	10,1	7	16	1815	6,9	3,8	21	29	415	14
RT-08	0,25	4	9,5	7	16	1695	7,3	4,8	24	30	422	17
RT-09	2	6	8,3	8	21	1745	7,1	3,8	25	32	355	15
RT-10	1,5	5	7,7	8	18	1737	6,6	2,4	25	31	347	14
RT-11	1,3	5	7,3	7	18	1771	6,9	4,4	27	30	305	16
RT-12	0,8	4,1	13,8	3,8	7,5	1953	10,5	3,1	30	18	532,6	16,6
RT-13	1,1	5,2	13,8	4,3	8,4	1791	12,5	3,6	27	20	538,2	16,1
RT-14	1	5,1	12,4	4,1	8,2	1917	11,6	3,3	29	19	527	18,7
RT-15	0,8	4,2	14,7	3,5	7,3	1921	9,6	3,2	25	18	542,7	16,2
RT-16	0,7	4,6	12	3,7	7,6	1860	11,2	3,4	20	17	485,6	15,6
RT-17	0,7	3,7	13,8	3,2	8	1933	9,9	3	24	16	578,4	19
RT-18	0,8	3,7	9,6	3,5	7,4	1663	7,7	3	16	16	402,6	13,7
RT-19	0,8	3,3	10,9	3,7	6,7	1959	9,7	3,5	21	15	430,1	12,3
RT-20	0,8	3,5	9,1	2,9	7,2	1961	8,9	3,1	15	18	378	15,1
RT-21	0,8	3,8	9,5	4,6	7,8	2018	10,4	3,9	21	18	366,8	13
RT-22	0,7	3,6	8	3,2	6,2	2150	8,6	2,8	14	13	339,8	12,5
RT-23	0,8	2,9	9,9	3,8	6,3	2231	9,9	3,8	15	12	381,5	14,9
RT-24	0,9	3,3	9	3,5	5,8	2344	8,6	3,6	19	12	359,9	15,7
RT-25	0,8	2,9	8	3,2	5,2	2265	7,3	3	14	11	300	10,7
RT-26	0,8	3,4	9,3	3,7	5,8	2285	9,2	3,3	14	12	371,3	14,5
RT-27	1,1	3,5	7,6	4,5	6,9	2406	9,2	3,6	20	13	297	16,1
RT-28	0,9	3,4	7,3	4,1	6,2	2289	8,4	3,4	20	13	295	14,1
RT-29	1,3	4,2	6,4	4,9	7,9	2312	8,7	3,3	27	15	250,2	13,7
RT-30	0,8	3,5	6,3	3,7	6	2315	7,8	2,8	19	12	239,6	11,8
RT-31	0,8	3,7	7,1	3,9	5,9	2487	9	3,4	16	12	294,3	12,5

